N° d'ordre
A.O. 7411

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert SUBRA

ETUDE THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE ELECTRONS-NOYAUX A MOYENNE ET LONGUE DISTANCE DANS LES RADICAUX HYDROCARBONES

Soutenue le 26 septembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. M. SOUTIF — Président

G. BERTHIER
J.P. MALRIEU
A. RASSAT
— Examinateurs

N° d'ordre
A.O. 7411

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert SUBRA

ETUDE THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE ELECTRONS-NOYAUX A MOYENNE ET LONGUE DISTANCE DANS LES RADICAUX HYDROCARBONES

Soutenue le 26 septembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM.	M. SOUTIF	Président
	G. BERTHIER	Examinateurs
	J.P. MALRIEU	
	A. RASSAT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique

MM.	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Metallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

MM.	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul electronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie

MM. GLENAT René	Chimie organique
HACQUES Gérard	Calcul numérique
JANIN Bernard	Géographie
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
POULOUJADOFF MIchel	Electrotechnique
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
ROBERT André	Chimie papetière
DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIBILLE Robert	Construction Mécanique
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
ARMAND Yves	Chimie
BEGUIN Claude	Chimie organique
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
BILLET Jean	Géographie
BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BOUCHET Yves	Anatomie
BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
BRUGEL Lucien	Energétique
BUISSON Roger	Physique
BUTEL Jean	Orthopédie
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
CHIBON Pierre	Biologie animale
COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie médicale
CONTE René	Physique
COULOMB Max	Radiologie
CROUZET Guy	Radiologie
DURAND Francis	Métallurgie

M.	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KHUN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique

Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM. ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
SHOM Jean-Claude	Chimie générale
STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
VIALON Pierre	Géologie
VOOG Robert	Médecine interne
VROUSSOS Constantin	Radiologie
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
CHEEKE John	Thermodynamique
GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
SIDNEY Stuard	Mathématiques Pures
YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme BERIEL Hélène	Physiologie
Mme RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Monsieur le Professeur SOUTIF m'a fait l'honneur de présider ce jury. Je le prie de bien vouloir accepter le témoignage de ma reconnaissance.

Je remercie très vivement Monsieur MALRIEU qui m'a toujours réservé un accueil très amical et qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Monsieur BERTHIER m'a guidé tout au long de ce travail ; son enseignement et ses conseils m'ont été précieux et je le prie de trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur le Professeur RASSAT qui m'a assuré un soutien constant. Il m'a fait profiter de son savoir et de son esprit imaginatif au cours de ces années de travail.

Je remercie mes camarades DOUADY et ELLINGER pour leur précieuse collaboration et l'aide directe qu'ils m'ont apportée, ainsi que Monsieur LEMAIRE pour le rôle important qu'il a joué dans l'orientation première de mon travail de recherche.

Je tiens également à remercier :

Mes camarades de laboratoire et plus particulièrement Monsieur ESPIE, pour les fructueuses discussions que nous avons eu ensemble et l'ambiance amicale qu'ils ont su créer.

Mesdemoiselles BICAIS et PAYERNE, ainsi que Madame KERVENNAL, qui ont réalisé la dactylographie de ce texte.

Monsieur TERRIER et le Personnel du Département d'Informatique du C.E.N. de Grenoble, ainsi que le personnel technique des laboratoires dirigés par Madame SERRE et Monsieur PULLMAN qui ont grandement contribué, avec beaucoup d'amabilité, à la réalisation matérielle de ce travail.

Enfin le personnel administratif et technique du laboratoire COP auprès duquel j'ai toujours trouvé aide et sympathie.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 5

Chapitre I - COUPLAGES A LONGUE DISTANCE - ETUDE AU MOYEN DE METHODES VARIATIONNELLES SEMI-EMPIRIQUES EN ORBITALES MOLECULAIRES DELOCALISEES 9

I - Introduction 9
II - Méthode des orbitales moléculaires de HOFFMANN 9
III - Traitement en termes d'interactions entre orbitales atomiques 11
IV - Méthodes variationnelles itératives. 12

Chapitre II - METHODE D'INTERACTION DE CONFIGURATION PAR DOUBLE PERTURBATION AU TROISIEME ORDRE EN ORBITALES LOCALISEES - THEORIE 15

I - Introduction 15
II - Principe de la méthode 15
III - Mise en oeuvre du calcul 22
IV - Calcul de la densité de spin 27
V - Résultats. 41

Chapitre III - METHODE D'INTERACTION DE CONFIGURATION PAR DOUBLE PERTURBATION AU TROISIEME ORDRE EN ORBITALES LOCALISEES - APPLICATION A L'ETUDE DES COUPLAGES A LONGUE DISTANCE 47

I - Introduction 47
II - Géométrie du radical n-propyle 48
III - Calcul de l'énergie 54
IV - Ecarts hyperfins sur les hydrogènes 54
V - Densités de spin 56
VI - Conclusion. 64

Chapitre IV - ETUDE THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE USUELLEMENT RENCONTREES DANS LES RADICAUX LIBRES ORGANIQUES SIMPLES - THEORIE 79

I - Introduction 79
II - Théorie du champ self-consistant pour les radicaux libres 79
III - Traitement monoconfigurationnel 81
IV - Développement multiconfigurationnel 85
V - Localisation des orbitales moléculaires. 88

Pages

Chapitre V - ETUDE THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE USUELLEMENT RENCONTREES DANS LES RADICAUX LIBRES ORGANIQUES SIMPLES - CHOIX D'UNE BASE D'ORBITALES GAUSSIENNES 91

I - Introduction 91
II - Caractéristiques du calcul 92
III - Résultats 94
IV - Conclusion 103

Chapitre VI - ETUDE THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE USUELLEMENT RENCONTREES DANS LES RADICAUX LIBRES ORGANIQUES SIMPLES - RADICAUX METHYLE, ETHYLE ET n-PROPYLE 117

I - Introduction 117
II - Données géométriques 117
III - Energies SCF et conformations 121
IV - Analyse de population 123
V - Densité de spin et écarts hyperfins. 126

CONCLUSION 175

Appendice 1 : Calcul de Ψ et ε par perturbation 179

Appendice 2 : Calcul de l'énergie par perturbation 183

Appendice 3 : Calcul des dénominateurs énergétiques par sommations infinies de diagrammes 191

Appendice 4 : Calcul des intégrales biélectroniques $(ij|k\ell)$ 195

Appendice 5 : Définition des opérateurs de création et d'annihilation. 199

ETUDE THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE ELECTRONS-NOYAUX A MOYENNE ET LONGUE DISTANCE DANS LES RADICAUX HYDROCARBONES

INTRODUCTION

Depuis la mise en évidence d'une structure hyperfine dans les spectres de résonance paramagnétique électronique des radicaux libres [1] , cette technique a été largement appliquée à l'étude conformationnelle de ces composés.

En effet, à l'origine de la structure hyperfine se trouve l'interaction de contact [2] électron-noyau dont la valeur dépend de la position du noyau considéré par rapport au centre paramagnétique. La mesure des écarts hyperfins dûs aux différents noyaux d'un radical permet donc une analyse de sa conformation.

D'autre part, il est possible de calculer la valeur de cette interaction en un point $\vec{r}$ de l'espace à l'aide de l'opérateur [3]

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{M_s} \sum_{\nu} S_z(\nu).\delta(\vec{r}-\vec{r}_\nu)$$

où M_s est la valeur du spin total du système électronique ($\pm \frac{1}{2}$ pour un radical libre), $S_z(\nu)$ est l'opérateur de spin S_z relatif à l'électron ν, $\delta(\vec{r}-\vec{r}_\nu)$ la fonction de Dirac portant sur la distance du point considéré à l'électron ν et où la sommation a lieu sur tous les électrons.

Appliqué à la fonction d'onde Ψ qui décrit le mouvement de tous les électrons du système, cet opérateur donne en tout point de l'espace, et en particulier ceux qui correspondent aux positions des noyaux $\vec{r}_M$ la valeur de la densité de spin $\rho(\vec{r}_M)$. L'écart hyperfin de ce noyau est lié à la densité de spin par

$$a_M = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_M \beta_M \rho(\vec{r}_M)$$

Cette expression permet de relier directement les mesures expérimentales de l'écart hyperfin à une quantité caractéristique de la fonction d'onde du système considéré.

Nous nous sommes attachés à développer une étude théorique de la conformation des radicaux libres hydrocarbonés simples en utilisant, adaptant ou développant diverses méthodes de chimie quantique.

Le problème principal auquel nous nous sommes intéressés tout au long de ce travail est celui des forts couplages à longue distance, observés sur les hydrogènes

en γ du centre radicalaire dans différents radicaux libres.

- Ces couplages sont-ils aussi sensibles à la conformation que semblent l'indiquer les diverses études expérimentales développées à leur sujet ?

- L'existence d'un squelette bicyclique est-elle une condition nécessaire à l'apparition de ces couplages ?

- Quelle est leur origine ?.

Afin d'apporter des éléments de réponse à ces trois questions, nous avons essayé différentes approches, aussi bien au moyen de méthodes semi-empiriques que non empiriques, en étudiant une série de composés à structure bicyclique, cyclique ou aliphatique.

Un autre problème lié à l'analyse conformationnelle est celui des signes et ordres de grandeur relatifs des écarts hyperfins que l'on peut mesurer sur les différents noyaux d'un radical.

- Est-il possible de prévoir théoriquement la valeur des couplages d'une molécule ?

- Quelles sont les influences relatives de la conformation et de la nature chimique de l'atome considéré sur le phénomène de couplage.

- Quel est le support théorique de la relation semi-empirique proposée par Mc CONNELL [4] pour relier la variation des écarts hyperfins sur les hydrogènes en β du centre radicalaire à une disposition relative de ces hydrogènes et de l'orbitale χ contenant la majeure partie de l'électron non apparié ?

Nous avons recherché une réponse à ces questions en utilisant une méthode théorique non empirique et en l'appliquant aux premiers radicaux de la série aliphatique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] WEISSMAN S.I., TOWNSEND J., PAUL D.E., PAKE G.E.
J. Chem. Phys., 21, 227 (1953)

[2] FERMI E.
Z. Physik, 60, 320 (1930)

[3] ABRAGAM A., PRYCE M.H.L.
Proc. Roy. Soc. (London), A205, 135 (1951)

[4] HELLER C., Mc CONNELL H.M.
J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960)

Chapitre I

COUPLAGES A LONGUE DISTANCE - ETUDE AU MOYEN DE METHODES VARIATIONNELLES SEMI-EMPIRIQUES EN ORBITALES MOLECULAIRES DELOCALISEES

I - INTRODUCTION

Dans les radicaux libres dérivant de composés saturés aliphatiques ou monocycliques, on observe en général de faibles interactions hyperfines pour les hydrogènes situés à trois liaisons (position γ) ou plus du centre radicalaire [1, 2].

Par contre des couplages à longue distance importants sont fréquemment mesurés sur les hydrogènes en γ de radicaux libres dérivant de molécules bicycliques [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Dans ces composés, des hydrogènes séparés du centre radicalaire par au moins trois liaisons présentent des écarts hyperfins très supérieurs à ceux que l'on détermine pour leurs homologues aliphatiques ou monocycliques [11] [12]. Par analogie avec la RMN [13, 14, 15] ce phénomène est attribué à l'arrangement stéréochimique particulier en W de l'orbitale χ contenant la majeure partie de l'électron non apparié et des trois liaisons reliant l'hydrogène fortement couplé au centre radicalaire [16, 17].

Nous nous sommes proposés de développer une étude théorique de l'origine de ces couplages et de leur stéréospécificité. Il était intéressant de mettre en évidence le support théorique de la règle du W et d'en préciser les limites.

II - METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES DE HOFFMANN

Une étude préliminaire du plus petit radical bicyclique de structure hyperfine connue, le bicyclo (2,2,1)-heptyle (figure 1A, [9]), développée sur la base de la méthode de HOFFMANN [18] nous a donné des résultats satisfaisants ; ceux-ci prévoyaient en particulier des grands couplages pour les hydrogènes H_γ en position W par rapport à l'orbitale χ.

Désireux d'approfondir l'influence de la structure bicyclique sur ces couplages, nous sommes passés à l'étude d'un composé bicyclique modèle, non encore étudié expérimentalement, le radical bicyclo (1,1,1)-pentyle (figure 1B). Comme les forts couplages apparaissaient encore pour des hydrogènes en position W, la question se posait alors de savoir si le phénomène du couplage à longue distance ne dépendait pas uniquement de cette disposition privilégiée et non de la présence d'un squelette bicyclique.

Dans cette optique nous avons simplifié progressivement le composé initial

en étudiant successivement le radical cyclobutyle (figure 1C), pris dans diverses conformations (l'angle dièdre θ a été successivement fixé à 120°, 140°, 160° et 180°), le radical isobutyle (figure 1D) et le radical n-Propyle (figure 1E), la conformation de ces deux derniers étant choisie de manière à reconstituer un fragment de géométrie bicyclique tout en conservant le centre radicalaire (atome de carbone et les trois liaisons qui en partent) plan.

Pour tous ces composés, le fort couplage à longue distance est obtenu pour la conformation de type bicyclique (angles θ = 120°, 140° pour le cyclobutyle) et disparaît pour les autres conformations (θ = 160°, 180° pour le cyclobutyle par exemple).

On pouvait en conclure que le couplage à longue distance était indépendant de la nature bicyclique du radical et ne dépendait que d'une géométrie locale.

Afin de préciser l'origine de ce couplage et de vérifier quelle pouvait être l'influence d'une interaction directe à travers l'espace entre l'orbitale χ et l'atome en γ considéré, nous avons modifié les interactions entre certaines orbitales atomiques du système par l'intermédiaire des intégrales de recouvrement, ce qui nous a conduit à adapter une méthode de type POPLE-SANTRY [19].

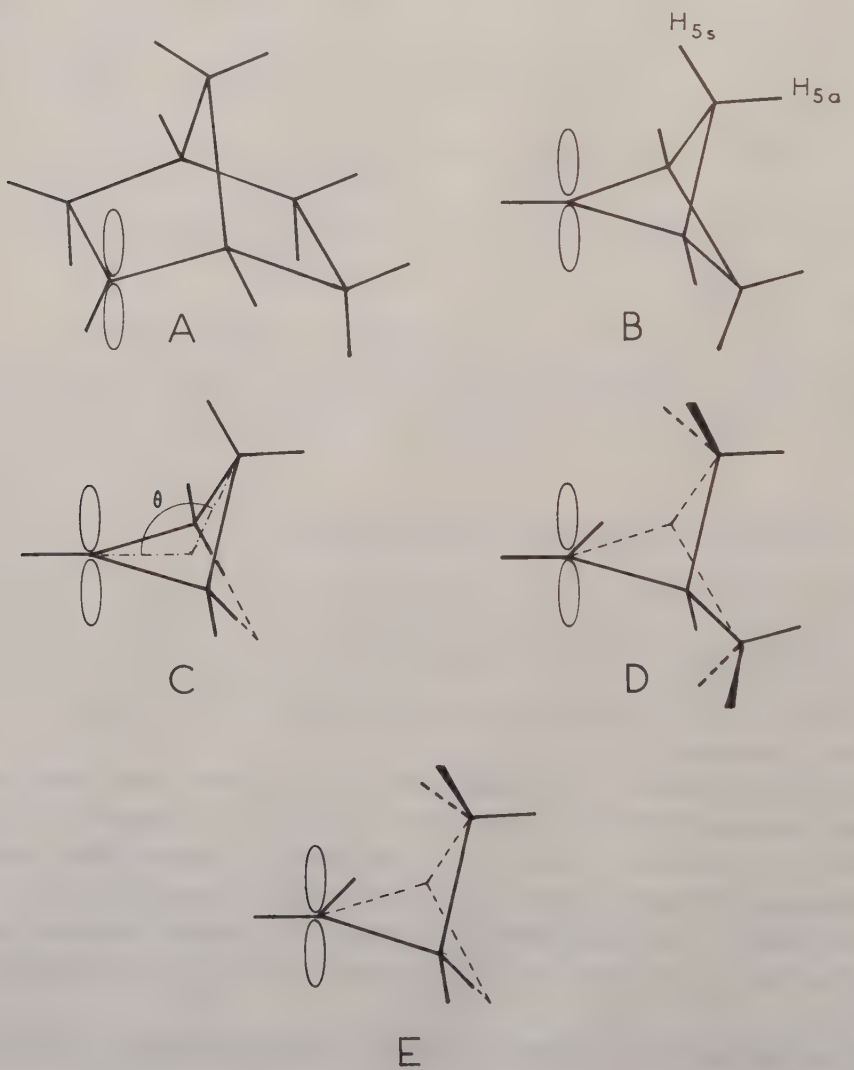


Figure 1

III - TRAITEMENT EN TERMES D'INTERACTIONS ENTRE ORBITALES ATOMIQUES

Il était nécessaire de pouvoir modifier les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif que l'on diagonalise de façon à suivre la répercussion de cette modification directement sur la fonction d'onde et donc sur la densité de spin (prise comme carré du coefficient de l'orbitale atomique étudiée dans l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié).

La méthode utilisée consiste à construire un hamiltonien effectif H sur la base des orbitales atomiques i du système. Les éléments diagonaux H_{ii} valent respectivement -13,6 eV, -21,4 eV et -11,4 eV pour les orbitales 1s de l'hydrogène, 2s et 2p du carbone tandis que les éléments non diagonaux H_{ij} sont calculés à l'aide de la formule de WOLFSBERG-HELMHOLZ [20].

$$H_{ij} = \frac{1}{2} K S_{ij} (H_{ii}+H_{jj})$$

où K est un paramètre pris égal à 1.75, S_{ij} est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques i et j. Les énergies et orbitales moléculaires du radical sont obtenues ensuite par une simple diagonalisation de l'hamiltonien H ainsi construit.

Nous voyons alors que chaque élément H_{ij}, directement proportionnel au recouvrement S_{ij}, matérialise une interaction entre deux orbitales atomiques et qu'il suffit d'annuler a priori S_{ij} pour annuler l'interaction entre les orbitales i et j. Entre autres il est possible d'annuler l'interaction entre l'orbitale χ, centrée sur le carbone radicalaire et contenant la majeure partie de l'électron non apparié, et une orbitale atomique s ou p portée par un atome quelconque.

Nous avons alors effectué une série de calculs en ne conservant d'abord que des interactions entre atomes directement liés, puis en rajoutant successivement des interactions entre atomes séparés par deux, trois et quatre liaisons (calcul complet). Dans tous les cas, le phénomène du fort couplage à longue distance apparaît dès la mise en place d'interactions entre atomes séparés par trois liaisons. Parmi ces interactions, si l'on supprime l'interaction directe entre l'orbitale χ et les atomes H_γ, le couplage à longue distance disparaît et le résultat est semblable à celui que l'on obtient en ne conservant que les interactions entre atomes directement liés.

Nous donnons ci-dessous, en illustration, l'ensemble de ces résultats pour les hydrogènes H_{5a} et H_{5s} du bicyclo(1,1,1)-pentyle ainsi que la valeur en u.a. des intégrales de recouvrement $\langle\chi|H_{5a}\rangle$ et $\langle\chi|H_{5s}\rangle$.

	1d	2d	3d	3d-(χ,H_γ)	4d	SCF	$\langle\chi\|1SH\rangle$
$\rho_{H_{5a}}$	0.003	0.000	0.015	0.003	0.013	0.014	0.026
$\rho_{H_{5s}}$	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.159

Dans ce tableau, les colonnes 1d, 2d, 3d, 4d correspondent au calcul effectué en partant des interactions à une liaison et en rajoutant successivement deux, trois et quatre liaisons, tandis que la colonne 3d-(χ,H_γ) représente le calcul effectué en tenant compte des interactions à une, deux,trois liaisons à l'exclusion des

interactions entre l'orbitale χ et les orbitales 1s des atomes en γ (qui sont des interactions à trois liaisons).

On peut conclure que l'interaction directe à travers l'espace entre l'orbitale χ et les atomes en γ est nécessaire à l'existence des forts couplages à longue distance puisque sa suppression entraîne la disparition du phénomène ; cependant cette interaction prise isolément est six fois plus grande sur l'hydrogène faiblement couplé que sur l'hydrogène en position W, comme l'indiquent les recouvrements, par conséquent elle ne peut permettre d'expliquer à elle seule le phénomène.

IV - METHODES VARIATIONNELLES ITERATIVES

Les méthodes simplifiées ne nous permettant pas une approche plus précise du problème, nous avons étudié la série précédente, avec les mêmes paramètres géométriques, à l'aide d'une méthode plus élaborée [21]. C'est une méthode avec contrainte de spin comme les précédentes, dérivant des théories du champ self-consistant que nous avons déjà appliquée avec succès à l'étude de la structure électronique et des spectres de résonance paramagnétique électronique de radicaux hydrocarbonés [22] et nitroxydes simples [23].

Dans tous les cas envisagés les résultats, déjà publiés [24] en ce qui concerne le bicyclo (1,1,1)-pentyle, sont concordants avec nos conclusions précédentes : la distribution spatiale de la densité de spin sur les hydrogènes H_γ présente la même stéréosélectivité en série monocyclique ou aliphatique qu'en série bicyclique. Le fort couplage à longue distance est observé pour la disposition en W quel que soit le radical.

Enfin les conclusions sont identiques pour une série de calculs effectués sur l'exemple du n-propyle à l'aide des méthodes semi-empiriques, variationnelles, sans contrainte de spin, CNDO et INDO. Ces méthodes font apparaître un fort couplage pour les hydrogènes en disposition W, aussi bien sur le radical n-propyle que sur des radicaux bicycliques [25, 26].

L'interprétation des résultats nous conduit à l'alternative suivante : ou bien les méthodes de calcul utilisées sont trop bien adaptées au problème traité, c'est-à-dire que la délocalisation électronique qui est à la base de toutes ces méthodes induit le résultat, ou bien, le couplage à longue distance ne dépend que d'une géométrie bien particulière. Ces forts couplages ne sont pas observés usuellement en série aliphatique ou monocyclique parce que les radicaux correspondants ne présentent pas, dans les conditions habituelles de la résonance paramagnétique électronique, une géométrie favorable. Un résultat expérimental récent sur le radical anion dérivé de la cycloheptanedione [27] est venu confirmer cette dernière hypothèse.

Quoiqu'il en soit, les diverses méthodes variationnelles précédentes ne permettant pas une analyse sérieuse des interactions qui sont à la base des couplages à longue distance, nous avons repris l'étude du phénomène sur l'exemple du radical n-propyle dans deux voies différentes que nous développons dans les chapitres suivants.

BIBLIOGRAPHIE

[1] FESSENDEN R.W., SCHULER R.H.
J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963)

[2] KRUSIC P.J., KOCHI J.K.
J. Amer. Chem. Soc., 93, 846 (1971)

[3] RUSSELL G.A., CHANG K.Y.
J. Amer. Chem. Soc., 87, 4381 (1965)

[4] RUSSELL G.A., WHITTLE P.R., Mc. DONNELL J.
J. Amer. Chem. Soc., 89, 5515 (1967)

[5] NELSEN S.F., TROST B.N.
Tetrahedron Lett., 5737 (1966)

[6] KOSMAN D., STOCK L.M.
J. Amer. Chem. Soc., 91, 2011 (1969)

[7] LEMAIRE H., REY P., RASSAT A.
Chem. Phys. Letters, 2, 573 (1968)

[8] GLOUX J., GUGLIELMI M., LEMAIRE H.
Mol. Phys., 17, 425 (1967)

[9] GLOUX J., GUGLIELMI M., LEMAIRE H.
Mol. Phys., 19, 833 (1970)

[10] MARX R., BONAZZOLA L.
Mol. Phys., 19, 899 (1970)

[11] RUSSELL G.A., TALATY E.R., HORROCKS R.H.
J. Org. Chem., 32, 353 (1967)

[12] BRIERE R., LEMAIRE H., RASSAT A., REY P., ROUSSEAU A.
Bull. Soc. Chim. (Fr.), 4479 (1967)

[13] RASSAT A., JEFFORD C.W., LEHN J.M., WAEGELL B.
Tetrahedron Letters, 5, 233 (1964)

[14] MEINWALD J., LEWIS A.
J. Amer. Chem. Soc., 83, 2769 (1961)

[15] STERNHELL S.
Quarterly Rev., 23, 236 (1969)

[16] NORMAN R.O.C., GILBERT B.C.
J. Phys. Chem., 71, 14 (1967)

[17] RUSSELL G.A. dans Radical Ions, Edité par E.T. KAISER et L. KEVAN, p. 87
Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y. (1968)

[18] HOFFMANN R.
J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963)

[19] POPLE J.A., SANTRY D.P.
Mol. Phys., 7, 269 (1964)

[20] WOLFSBERG M., HELMHOLZ L.
J. Chem. Phys., 20, 837 (1952)

[21] BERTHIER G., MILLIE P., VEILLARD A.
J. Chim. Phys., 62, 8 (1965)

[22] ELLINGER Y., RASSAT A., SUBRA R., BERTHIER G.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 10, 289 (1968)

[23] DOUADY J., ELLINGER Y., RASSAT A., SUBRA R., BERTHIER G.
Mol. Phys., 17, 217 (1969)

[24] ELLINGER Y., RASSAT A., SUBRA R.
J. Chim. Phys., 68, 730 (1971)

[25] UNDERWOOD G.R., GIVENS R.S.
J. Amer. Chem. Soc., 90, 3713 (1968)

[26] BAKUSIS P., KOCHI J.K., KRUSIC P.J.
J. Amer. Chem. Soc., 92, 1434 (1970)

[27] RUSSEL G.A., KESKE R.G.
J. Amer. Chem. Soc., 92, 4458 (1970)

Chapitre II

METHODE D'INTERACTION DE CONFIGURATION PAR DOUBLE PERTURBATION AU 3ème ORDRE EN ORBITALES LOCALISEES - THEORIE

I - INTRODUCTION

Le calcul de l'énergie électronique totale et de la densité de spin des radicaux libres a déjà donné lieu à de nombreux développements théoriques. Ces traitements mettent généralement en oeuvre des méthodes variationnelles utilisant des orbitales moléculaires délocalisées. De telles méthodes, ainsi que nous l'avons montré au chapitre précédent, ne permettent pas toujours une analyse approfondie des phénomènes du fait de l'extrême délocalisation des orbitales. Cette délocalisation, mettant simultanément en jeu les diverses parties de la molécule, se prête mal à un découpage en contributions spécifiques locales.

Par contre il a été récemment proposé [1, 2, 3, 4] une méthode de chimie théorique basée sur un traitement de perturbation utilisant des orbitales moléculaires localisées. Cette méthode, connue sous le nom de PCILO (Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals) a été essentiellement appliquée à l'étude conformationnelle de grosses molécules organiques [5, 6]. D'autre part, elle a été appliquée avec succès à l'étude de radicaux libres localisés [7].

Elle présente le double avantage de permettre un découpage des différentes contributions aux grandeurs calculées en termes d'interactions entre liaisons chimiques localisées et de donner des temps de calcul très courts.

Nous proposons son extension au calcul des constantes de couplage de résonance paramagnétique électronique par développement de la fonction d'onde en série de perturbation et calcul de la densité de spin jusqu'au 3ème ordre.

II - PRINCIPE DE LA METHODE

Pour un radical libre possédant $(N_\alpha+N_\beta)$ électrons, avec $N_\alpha = n+1$ et $N_\beta = n$, l'hamiltonien total exact électrique s'écrit :

$$H_e = \sum_{i=1}^{2n+1} \left(h(i) + \sum_{j<i}^{2n+1} \frac{1}{r_{ij}} \right) + A \qquad (1)$$

avec $\quad h(i) = -\frac{\nabla^2}{2}(i) + \sum_N \frac{Z_N}{r_{iN}} \qquad A = \sum_{M<N} \frac{Z_M \cdot Z_N}{r_{MN}}$

où h(i) est un opérateur monoélectronique représentant l'énergie cinétique et potentielle de l'électron i ; A est une constante, dans le cadre de l'approximation BORN-OPPENHEIMER, représentant l'énergie potentielle entre les noyaux M et N ; les sommations portent sur l'ensemble des électrons i et des noyaux N.

Dans l'approximation de HARTREE-FOCK, on utilise l'hamiltonien total approché

$$H_{HF} = \sum_{i=1}^{2n+1} H(i) \qquad (2)$$

avec $$H(i) = h(i) + \sum_{k=1}^{2n+1} (J_k(i) - K_k(i))$$

opérateur monoélectronique introduisant l'énergie cinétique et potentielle h(i) de l'électron i ainsi qu'un potentiel moyen dû aux autres électrons grâce aux opérateurs de Coulomb et d'échange J_k et K_k relatifs à la spin-orbitale k.

L'indice k parcourt toutes les spin-orbitales occupées, dont les parties d'espace k(i) sont fonctions propres des opérateurs de FOCK H(i) :

$$H(i)\,|k(i)\rangle = e_k(i)\,|k(i)\rangle \qquad (3)$$

$$e_k(i) = \langle k(i)|H(i)|k(i)\rangle \qquad (4)$$

Le déterminant de Slater Φ_o construit à l'aide des 2n+1 spin-orbitales de plus basse énergie est alors solution de l'équation aux valeurs propres,

$$H_{HF}|0\rangle = E_o|0\rangle \qquad \text{avec} \qquad E_o = \sum_{k=1}^{2n+1} e_k$$

où le ket $|0\rangle$ représente le déterminant Φ_o avec

$$\Phi_o = \frac{1}{N}||1(1)\bar{1}(2)\ldots k(i)\bar{k}(i+1)\ldots\mu(2n+1)||$$

avec $$N = \sqrt{(2n+1)!}$$

Si l'on tient compte des interactions magnétiques de contact électrons-noyaux, l'hamiltonien total exact s'écrit

$$H = H_e + T$$

où T est l'opérateur associé à l'énergie ($\sum_M a_M \vec{I}_M.\vec{S}$) d'interaction entre le spin nucléaire $\vec{I}_M$ et électronique $\vec{S}$.

Si l'on considère que E_o et $|0\rangle$ sont respectivement les énergies et fonctions d'ordre zéro d'un hamiltonien d'ordre zéro $H_o = H_{HF}$, il est possible de développer un calcul de perturbations en posant

$$H_e = H_o + V \qquad (6)$$

et en choisissant comme base de perturbation $|0\rangle$, $|1\rangle$,... $|I\rangle$... des fonctions propres de H_o obtenues par remplacement des spin-orbitales occupées i de $|0\rangle$ par des "virtuelles" j^*, d'énergies e_{j*} supérieures à e_μ.

L'équation de SCHRÖDINGER peut alors s'écrire

$$(H_o+\lambda V+\mu T)\ \Psi = E.\Psi$$

et l'on peut donner un double développement en série de E et Ψ

$$\Psi = \sum_{m,n=0}^{\infty} \lambda^n \mu^m \Psi_{n,m}$$

$$E = \sum_{m,n=0}^{\infty} \lambda^n \mu^m E_{n,m}$$

$\Psi_{n,m}$ et $E_{n,m}$ sont respectivement les corrections d'ordre n,m à la fonction et à l'énergie.

L'énergie électronique du radical est donnée par

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} E_{n,0}$$

et l'énergie de couplage électron-noyaux E^1 apparaît comme une contribution du premier ordre en T

$$E^1 = \sum_{n=0}^{\infty} E_{n,1}$$

En théorie de RAYLEIGH-SCHRÖDINGER on peut alors écrire :

$$H_o|I> = E_I|I> \qquad \text{et} \qquad <I|J> = \delta_{IJ}\ \forall I,J \tag{7}$$

$$E_{n,0} = <0|V|\Psi_{n-1,0}> \tag{8}$$

$$\Psi_{n,0} = \frac{Q_o}{a}\left\{V|\Psi_{n-1,0}> - \sum_{k=1}^{n-k} E_{k,0}|\Psi_{n-k,0}>\right\} \tag{9}$$

$$\frac{Q_o}{a} = \sum_{I\neq 0} \frac{|I><I|}{E_o - E_I} \tag{10}$$

$$<0|\Psi_{i,0}> = 0 \quad \forall i$$

et

$$E_{n,1} = \sum_{k=0}^{n} <\Psi_{k,0}|T|\Psi_{n-k,0}> \tag{11}$$

$\Psi_{n,0}$ est la correction d'ordre n,0 à la fonction

$E_{n,0}$ est la correction d'ordre n,0 à l'énergie électronique

$E_{n,1}$ est la correction d'ordre n,1 à l'énergie de couplage.

Il est commode de définir l'hamiltonien non perturbé suivant le modèle d'Epstein [8] et Nesbet [9], c'est-à-dire comme ayant les mêmes éléments diagonaux que l'hamiltonien total exact H_e par rapport à la base choisie :

$$\langle I|H'_o|J\rangle = \langle I|H_e|J\rangle\delta_{IJ} \qquad (12)$$

où H'_o est le nouvel hamiltonien non perturbé.
Ceci implique alors

$$\langle I|V'|J\rangle = \langle I|H_e - H'_o|J\rangle$$

$$\langle I|V'|J\rangle = \langle I|H_e|J\rangle(1-\delta_{IJ}) \qquad (13)$$

La perturbation V' est devenue la partie non diagonale de H_e et l'on voit que

$$V' = V - \sum_I \langle I|V|I\rangle|I\rangle\langle I| \qquad (14)$$

$$H'_o = \sum_I \langle I|H_e|I\rangle|I\rangle\langle I| \qquad (15)$$

avec $H_e = H'_o + V' = H_o + V$

Une telle partition présente l'avantage d'éviter d'expliciter H_o et V et de prendre comme hamiltonien d'ordre zéro un hamiltonien approché.

Calcul de l'énergie électronique par développement au 3ème ordre

$$E_o = \langle 0|H_o|0\rangle$$

$$E_1 = \langle 0|V|0\rangle = 0 \quad \text{(voir équation 13)}$$

$$E_2 = \langle 0|V\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle \qquad (16)$$

$$E_3 = \langle 0|V\,\frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle - E_1\langle\Psi_1|\Psi_1\rangle$$

$$E = \sum_{i=0}^{3} E_i + A$$

où A représente la répulsion électrostatique entre les noyaux (relation 1). Le détail des calculs est donné dans l'appendice 1.

Calcul de la fonction d'onde par développement au 3ème ordre en énergie

$$|\Psi_0\rangle = |0\rangle$$

$$|\Psi_1\rangle = \frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle$$

$$|\Psi_2\rangle = \frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle \qquad (17)$$

$$|\Psi_3\rangle = \frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle - \frac{Q_o}{a}\,E_2|\Psi_1\rangle$$

$$|\Psi\rangle = |0\rangle + \frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle + \frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle + \frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle - \frac{Q_o}{a}\,E_2|\Psi_1\rangle$$

Calcul de l'énergie de couplage électron-noyau

$$
\begin{aligned}
E_{0,1} &= \langle 0|T|0\rangle \\
E_{1,1} &= 2\langle 0|T\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle \\
E_{2,1} &= 2\langle 0|T\,\frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle + \langle 0|V\,\frac{Q_o}{a}\,T\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle - 2\langle 0|T\,\frac{Q_o}{a}\,E_1|\Psi_1\rangle \\
E_{3,1} &= 2\langle 0|T\,\frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle + 2\langle 0|V\,\frac{Q_o}{a}\,T\,\frac{Q_o}{a}\,V\,\frac{Q_o}{a}\,V|0\rangle \\
&\quad - 2\langle 0|T\,\frac{Q_o}{a}\,E_2|\Psi_1\rangle + 2\langle 0|T\,\frac{Q_o}{a}\,E_1|\Psi_2\rangle - 2\langle \Psi_1|T\,\frac{Q_o}{a}\,E_1|\Psi_1\rangle
\end{aligned}
\qquad (18)
$$

Le détail des calculs est donné dans l'appendice 1.

Calcul de la densité de spin

L'énergie d'interaction de contact ($\Sigma_M a_M \vec{I}_M \vec{S}$) est reliée à la valeur de l'écart hyperfin du noyau M considéré, situé en un point $\vec{r}_M$.

Ce dernier dépend de la valeur de la densité de spin $\rho(\vec{r}_M)$ au point $\vec{r}_M$ [10] d'après la relation

$$a_M = \frac{8\pi}{3}\, g_e\, \beta_e\, g_M\, \beta_M\, \rho(\vec{r}_M) \qquad (19)$$

A la densité de spin $\rho(\vec{r}_M)$ on peut associer un opérateur densité de spin $\rho(\vec{r})$ [11] tel que

$$\rho(\vec{r}_M) = \langle \Psi|\rho(\vec{r})|\Psi\rangle \qquad (20)$$

avec $$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{M_S} \sum_{i=1}^{2n+1} S_z(i).\delta(\vec{r}-\vec{r}_i)$$

ou $$M_S = \langle \Psi|\sum_{i=1}^{2n+1} S_z(i)|\Psi\rangle$$

$S_z(i)$ est l'opérateur de spin relatif à l'électron i.

$\delta(\vec{r}-\vec{r}_i)$ est la fonction de Dirac portant sur la distance de l'électron i au point $\vec{r}$ considéré.

La base de configurations qui sert au développement de perturbation n'est pas une base de fonctions propres de l'opérateur de spin total S^2 du système ($\vec{S} = \sum_{i=1}^{2n+1} \vec{s}(i)$), mais il a été montré [12] que l'énergie du n ième ordre est inchangée et que la fonction perturbée au n ième ordre ne diffère d'une fonction propre de S^2 que par des termes d'ordre n+1.

Les relations 18 et 19 permettent d'écrire la densité de spin $\rho(\vec{r}_M)$ aux différents ordres de perturbation à l'aide de l'opérateur ρ (relation 20) :

$$\rho^0(\vec{r}_M) = \langle 0|\rho|0\rangle$$

$$\rho^1(\vec{r}_M) = \sum_{I\neq 0} \langle 0|\rho|I\rangle \frac{\langle I|H|0\rangle}{(E_o-E_I)} + \sum_{I\neq 0} \frac{\langle 0|H|I\rangle}{(E_o-E_I)} \langle I|\rho|0\rangle$$

$$\rho^2(\vec{r}_M) = \sum_{\substack{I,J \\ \neq 0}} \langle 0|\rho|I\rangle \frac{\langle I|H|J\rangle\langle J|H|0\rangle}{(E_o-E_I)(E_o-E_J)}$$

$$+ \sum_{\substack{I,J \\ \neq 0}} \frac{\langle 0|H|J\rangle\langle J|H|I\rangle}{(E_o-E_J)(E_o-E_I)} \langle I|\rho|0\rangle$$

$$+ \sum_{\substack{I,J \\ \neq 0}} \frac{\langle 0|H|J\rangle}{(E_o-E_J)} \langle J|\rho|I\rangle \frac{\langle I|H|0\rangle}{(E_o-E_I)}$$

$$\rho^3(\vec{r}_M) = \sum_{\substack{I,J,K \\ \neq 0}} \langle 0|\rho|I\rangle \frac{\langle I|H|J\rangle\langle J|H|K\rangle\langle K|H|0\rangle}{(E_0-E_I)(E_o-E_J)(E_o-E_k)} \qquad (21)$$

$$+ \sum_{\substack{I,J,K \\ \neq 0}} \frac{\langle 0|H|K\rangle\langle K|H|J\rangle\langle J|H|I\rangle}{(E_0-E_K)(E_o-E_J)(E_o-E_J)} \langle I|\rho|0\rangle$$

$$+ \sum_{\substack{I,J,K \\ \neq 0}} \frac{\langle 0|H|I\rangle}{(E_0-E_I)} \langle I|\rho|J\rangle \frac{\langle J|H|K\rangle\langle K|H|0\rangle}{(E_o-E_J)(E_o-E_K)}$$

$$+ \sum_{\substack{I,J,K \\ \neq 0}} \frac{\langle 0|H|K\rangle\langle K|H|J\rangle}{(E_o-E_K)(E_o-E_J)} \langle J|\rho|I\rangle \frac{\langle I|H|0\rangle}{(E_o-E_I)}$$

$$- \sum_{I\neq 0} \langle 0|\rho|I\rangle \frac{E_2}{(E_o-E_I)} \langle I|\Psi_1\rangle$$

$$- \sum_{I\neq 0} \langle \Psi_1|I\rangle \frac{E_2}{E_o-E_I} \langle I|\rho|0\rangle$$

et $\rho = \rho^0 + \rho^1 + \rho^2 + \rho^3$.

Afin de traiter le problème par les techniques diagrammatiques [13] , nous avons introduit le formalisme de seconde quantification pour exprimer les différents opérateurs.

L'hamiltonien H_o, qui est l'opérateur de Hartree-Fock du système, s'écrit :

$$H_o = \sum_{i,j} \left(\langle i|h|j\rangle\, a_i^+ a_j + \langle i|\sum_k (J_k - K_k)|j\rangle a_i^+ a_j \right)$$

les indices i et j courent sur toutes les orbitales moléculaires de la base (occupées et virtuelles) tandis que l'indice k ne se rapporte qu'aux spin-orbitales occupées.

L'hamiltonien électronique total exact s'écrit

$$H_e = \sum_{i,j} \left(\langle i|h|j\rangle\, a_i^+ a_j + \frac{1}{2} \sum_{k,\ell} \langle ik|\frac{1}{r_{12}}|j\ell\rangle a_i^+ a_k^+ a_\ell a_j \right)$$

L'opérateur densité de spin s'écrit

$$\rho = \frac{1}{M_s} \sum_{i,j} \langle i|S_z(i).\delta(\vec{r}-\vec{r}_i)|j\rangle a_i^+ a_j$$

les indices i, j, k, ℓ parcourant toutes les orbitales moléculaires, occupées et virtuelles, de la base tandis que les opérateurs a_i^+ et a_j sont respectivement des opérateurs de création d'une particule j et d'annihilation d'une particule i.

C'est ainsi que toute configuration excitée $|I\rangle$ peut être obtenue à partir du fondamental $|0\rangle$ par action successive des opérateurs d'annihilation et de création sur l'état $|0\rangle$:

$$|I\rangle = a_i^+ a_j |0\rangle$$

avec

$$|0\rangle = \frac{1}{N} ||\ldots j \ldots \mu||$$

$$|I\rangle = \frac{1}{N} ||\ldots i \ldots \mu||$$

La configuration $|I\rangle$ est obtenue par substitution de la spin-orbitale virtuelle i à la spin-orbitale occupée j de $|0\rangle$. Il s'ensuit que

$$\langle\Phi'|\rho|\Phi\rangle = \frac{1}{M_s} \sum_{i,j} \langle i|S_z(i).\delta(\vec{r}_M-\vec{r}_i)|j\rangle\langle\Phi'|a_i^+ a_j|\Phi\rangle$$

- si $\Phi' = \Phi$, alors i,j appartiennent à Φ et

$$\langle\Phi'|\rho|\Phi\rangle = \frac{1}{M_s} \sum_i m_s(i)\ i(\vec{r}_M)\ i(\vec{r}_M)$$

$m_s(i)$ est la valeur propre de spin associée à la spin-orbitale i.

- si $\Phi' \neq \Phi$, la nature de ρ (opérateur monoélectronique) impose que Φ et Φ' ne diffèrent que par une monoexcitation, de même fonction de spin.

$$|\Phi'\rangle = a_k^+ a_\ell |\Phi\rangle \qquad \text{avec} \quad \begin{matrix} k \notin \Phi \\ \ell \in \Phi \end{matrix}$$

ce que l'on peut également écrire, à l'aide des opérateurs[1] b

$$|\Phi'\rangle = b_k^+ b_\ell^+ |\Phi\rangle$$

et l'élément $\langle\Phi'|a_i^+ a_j|\Phi\rangle$ devient

$$\langle\Phi'|a_i a_j|\Phi\rangle = \langle\Phi|b_k^+ b_\ell^+ a_i^+ a_j|\Phi\rangle$$

- Si $j \notin \Phi$, cette expression est nulle
- Si $j \in \Phi$ alors $a_j = b_j^+$, ce qui impose $a_i = b_i^+$, c'est-à-dire que $i \notin \Phi$.

Il vient alors :

$$\langle\Phi'|a_i a_j|\Phi\rangle = \langle\Phi|b_\ell b_k b_i^+ b_j^+|\Phi\rangle = \delta_{\ell j}\,\delta_{ki} - \delta_{\ell i}\,\delta_{kj} = \delta_{\ell j}\,\delta_{ki}$$

---

[1] Les opérateurs b sont définis dans l'appendice 5.

car la spin-orbitale vide i est forcément différente de la spin-orbitale ℓ occupée et la spin-orbitale k vide est différente de la spin-orbitale j occupée.

$$\langle \Phi' | \rho | \Phi \rangle = \frac{1}{M_S} \cdot m_s(\ell)\ k(\vec{r}_M)\ \ell(\vec{r}_M)$$

$m_s(\ell)$ est la valeur propre de spin associée à la spin-orbitale ℓ, occupée dans Φ.

Le traitement de perturbation précédent est général et en particulier il est indépendant de la façon dont on construit l'hamiltonien H_o. La seule contrainte imposée est que H_o soit une somme d'opérateurs monoélectroniques. Dans ces conditions, il est commode de l'écrire sous la forme

$$H_o = \sum_i e_i\ a_i^+\ a_i$$

avec $$e_i(m) = \langle i(m) | H_{HF}(m) | i(m) \rangle$$

c'est-à-dire que les énergies monoélectroniques e_i sont définies comme valeurs moyennes d'opérateurs monoélectroniques de Hartree-Fock dans une base de fonctions $|i\rangle$ choisie arbitrairement.

Ces fonctions $|i\rangle$ ne sont plus fonctions propres des H_{HF} monoélectroniques et l'opérateur H_o ainsi construit n'est plus un opérateur de Hartree-Fock self-consistant. Cependant ce procédé a l'avantage de laisser une grande liberté de choix pour les fonctions $|i\rangle$; entre autres, l'obtention des fonctions $|i\rangle$ est indépendante de tout traitement self-consistant.

III - MISE EN OEUVRE DU CALCUL

On construit un déterminant de Slater totalement localisé, à partir d'orbitales moléculaires de liaison définies sur les liaisons chimiques.

$$\Phi_o = \frac{1}{N} \| 1(1)\bar{1}(2) \ldots i(m), \bar{i}(m+1) \ldots \mu(2n+1) \|$$

En base minimale, il est possible de définir une orbitale liante i et une antiliante i*, entre deux atomes 1 et 2, sauf pour les doublets libres d et l'orbitale μ contenant l'électron non apparié, qui n'ont pas d'antiliante :

$$|i\rangle = c_i|i_1\rangle + d_i|i_2\rangle$$

$$|i^*\rangle = -d_i|i_1\rangle + c_i|i_2\rangle$$

$$|d\rangle = |d_1\rangle$$

$$|\mu\rangle = |\mu_1\rangle$$

où i_1, i_2, d_1 et μ_1 sont des orbitales atomiques hybrides, construites sur le critère du recouvrement maximal [14], permettant d'avoir une base d'orbitales de liaison supposée orthogonale tandis que les coefficients c_i et d_i satisfont aux conditions d'orthogonalité internes à la liaison i.

Chaque orbitale i est transformée en deux spin-orbitales i (électron de spin α) et $\bar{i}$ (électron de spin β) localisées. Les énergies monoélectroniques cor-

respondantes e_i et $e_{\bar{i}}$ seront calculées sous la forme de valeurs moyennes de l'opérateur monoélectronique de Hartree-Fock dans la base des fonctions i et $\bar{i}$:

$$\langle i(m)|H_\alpha(m)|i(m)\rangle = e_i(m)$$

$$\langle \bar{i}(m+1)|H_\beta(m+1)|\bar{i}(m+1)\rangle = e_{\bar{i}}(m+1)$$

$$H_\alpha(m) = h(m) + \sum_{j=1}^{n} (2J_j(m)-K_j(m)) + J_\mu(m)-K_\mu(m)$$

$$H_\beta(m+1) = h(m+1) + \sum_{j=1}^{n} (2J_j(m+1)-K_j(m+1)) + J_\mu(m+1)$$

La base de perturbation Φ_o, ...,Φ_I,... notée $|0\rangle$,...$|I\rangle$,..., s'obtient par mono et multi-excitations, en remplaçant une ou plusieurs spin-orbitales occupées dans Φ_o, fonction d'onde de l'état fondamental, par une ou plusieurs spin-orbitales antiliantes ("virtuelles") de la base d'orbitales moléculaires, la substitution se faisant entre spin-orbitales de même fonction de spin et occupées par le même électron.

$$\Phi_I\left(\begin{smallmatrix} j^* \\ i \end{smallmatrix}\right) = \frac{1}{N}||1(1)\bar{1}(2)\ldots j^*(m)\ \bar{i}(m+1)\ldots\ \mu(2n+1)||$$

ce qui revient à dire que l'on excite l'électron m de i dans j^*.

Dans le cadre du développement de perturbation, avec découpage de type EPSTEIN-NESBET [8, 9] le calcul se ramènera à l'évaluation d'éléments de matrice du type

$$\langle 0|H|0\rangle,\ \langle I|H|I\rangle\ ,\ \langle 0|H|I\rangle\ ,\ \langle I|H|J\rangle\ ,\ \langle 0|\rho|I\rangle \quad \text{et} \quad \langle I|\rho|J\rangle$$

où H est l'hamiltonien total exact du système et ρ l'opérateur densité de spin, ce qui revient à faire apparaître des termes de la forme

$\langle i(m)|h(m)|j(m)\rangle = \langle i|h|j\rangle$ terme de coeur de l'hamiltonien monoélectronique.

$\langle i(m)k(n)|\frac{1}{r_{mn}}|j(m)\ell(n)\rangle = (ik|j\ell)$ intégrale biélectronique.

$\frac{1}{M_s}\ m_s(m)\ k(\vec{r}_M)\ \ell(\vec{r}_M)$

que l'on simplifiera en utilisant les approximations de la méthode CNDO II [15] :

- Recouvrement différentiel nul (ZDO) entre orbitales atomiques p et q

$$p(m) \times q(m) = 0 \qquad \text{pour} \quad p \neq q$$

ce qui implique

$$(pq|rs) = (pq|pq)\delta_{pr}\ \delta_{qs}$$

tandis que les intégrales d'échange et les intégrales tri et quadricentriques sont nulles.

- $\langle i|h|j\rangle$ est évalué à partir de

$$\langle p|h|p\rangle = \frac{1}{2}\ (A_p+I_p) - (Z_A-\tfrac{1}{2})\gamma_{AA} - \sum_{N\neq A} Z_N\cdot\gamma_{AN}.$$

dans laquelle A_p et I_p sont respectivement les électroaffinités et potentiels d'ionisation d'un électron occupant l'orbitale atomique p portée par l'atome A.

- $\gamma_{AA} = (s_A s_A | s_A s_A)$

  $\gamma_{AN} = (s_A s_N | s_A s_N)$

où s_A et s_N sont des orbitales atomiques s portées par les atomes A et N

- $\langle p|h|q\rangle = 0$ si $p,q \in A$

  $\langle p|h|q\rangle = \frac{1}{2} (\beta_A^o + \beta_N^o) S_{pq}$ si $p \in A$, $q \in N$

où S_{pq} est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques p et q, tandis que β_A^o et β_N^o sont des paramètres empiriques de la méthode CNDOII.

Ces formules permettent de construire l'hamiltonien de coeur dans la base des orbitales atomiques du système. On le transforme ensuite dans la base des hybrides à l'aide des matrices d'hybridation ce qui fait apparaître les éléments $\langle i|h|i\rangle$ et $\langle i|h|j\rangle$.

Les intégrales biélectroniques $(ij|k\ell)$ se réduisent à :

$(i'j'|i''j'')$ avec $i',i' = i^*$ ou $i \in A$

$j',j'' = j^*$ ou $j \in N$

d'où la forme des intégrales particulières

$J_{ij} = (ij|ij)$ intégrale coulombienne

$K_{ij} = (ij|ji) = 0$ si $i \neq j$, intégrale d'échange

$K_{ii'} = (ii'|i'i) \neq 0$ avec $i,i' = i$ ou i^*.

Le détail des calculs est donné dans l'appendice 4.

Les spin-orbitales de même partie d'espace auront même énergie

$$e_i = e_{\bar{i}} = \langle i|h|i\rangle - J_{ii} + \sum_{j=1}^{n} 2J_{ji} + J_{\mu i}$$

$$e_{i^*} = e_{\bar{i}^*} = \langle i^*|h|i^*\rangle - K_{i^*i^*} + \sum_{j=1}^{n} 2J_{ji^*} + J_{\mu i^*}$$

tandis que

$$e_\mu = \langle \mu|h|\mu\rangle + \sum_{j=1}^{n} 2J_{j\mu}$$

$$e_{\bar{\mu}} = \langle \mu|h|\mu\rangle + J_{\mu\mu} + \sum_{j=1}^{n} 2J_{j\mu}$$

Ce traitement revient à transposer l'approximation du recouvrement différentiel nul au niveau des orbitales de liaison, c'est-à-dire à admettre que les orbitales i et j sont suffisamment bien localisées pour être définies dans des domaines

séparés.

$$i(m) \times j(m) = 0.$$

Ceci permet de simplifier les calculs de densité de spin. Le terme $\frac{1}{M_s} m_s(m)\ k(\vec{r}_M)\ \ell(\vec{r}_M)$ se réduisant à

$$\frac{1}{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} \cdot i'(\vec{r}_M) i''(\vec{r}_M) = i'(\vec{r}_M) i''(\vec{r}_M) = (i'i'')$$

avec $i', i'' = i$ ou i^*.

Le calcul des différentes distributions (ii), (ii*) et (i*i*) au point $\vec{r}_M$ porté par la liaison i devient :

$$(ii) = c_i^2 |i_1(r_M)|^2 + d_i^2 |i_2(\vec{r}_M)|^2$$

$$(ii^*) = -c_i d_i |i_1(\vec{r}_M)|^2 + c_i d_i |i_2(\vec{r}_M)|^2$$

$$(i^*i^*) = d_i^2 |i_1(\vec{r}_M)|^2 + c_i^2 |i_2(\vec{r}_M)|^2$$

où i_1 et i_2 sont les hybrides portées par les deux atomes liés. Nous nous limiterons au calcul de la densité de spin sur un atome d'hydrogène, ce qui donne :

$$(ii) = d_i^2 |1s(\vec{r}_H)|^2$$

$$(ii^*) = c_i d_i |1s(\vec{r}_H)|^2$$

$$(i^*i^*) = c_i^2 |1s(\vec{r}_H)|^2$$

Le calcul de l'énergie a été donné dans une étude antérieure [7]. Il permet d'introduire une partie de l'énergie de corrélation par l'intermédiaire des diexcitations et d'abaisser l'énergie totale par rapport aux résultats SCF. Le détail des contributions est donné dans l'appendice 2.

Rappel des conventions en technique diagrammatique

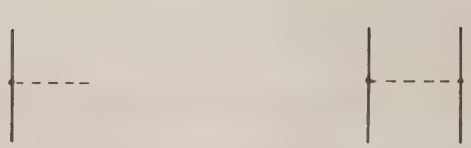
Les configurations excitées seront représentées par des couples de lignes, les lignes de propagation.

L'état excité $I = \binom{i^*\ell^*s^*}{j\ k\ r}$, obtenu par remplacement des spin-orbitales occupées j, k, r de $|0\rangle$ par les "virtuelles" i*,ℓ*,s* s'écrira :

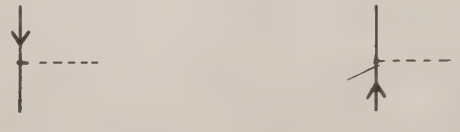
$|I\rangle$

- Les lignes descendantes (trous) représentent les orbitales occupées dans $|0\rangle$
- Les lignes montantes (particules) représentent les orbitales "virtuelles"
- Les opérateurs d'interaction sont symbolisés par une ligne en pointillé reliée

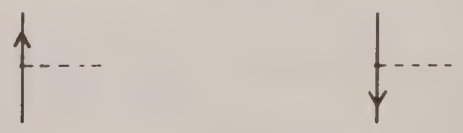
à un noeud.



- Un opérateur d'annihilation est symbolisé par une flèche dirigée vers un noeud d'interaction



- Un opérateur de création est symbolisé par une flèche partant d'un noeud d'interaction



- Une interaction particule-particule est affectée d'un signe plus.
- Une interaction trou-trou est affectée d'un signe moins.
- La création d'une paire trou-particule est affectée d'un signe plus.
- L'annihilation d'une paire trou-particule est affectée d'un signe plus.
- Le croisement de deux lignes de trous ou de particules est affecté du signe moins.

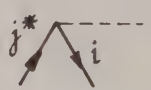
Ecriture des opérateurs monoélectroniques

- Opérateur de coeur h

$\langle i^*|h|j^*\rangle$

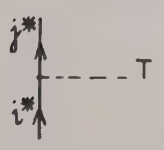
$-\langle i|h|j\rangle$

$\langle i|h|j^*\rangle$



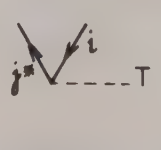
$\langle j^*|h|i\rangle$

- Opérateur densité de spin ρ

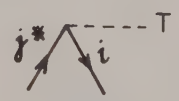


$i^*(\vec{r}_M)j^*(\vec{r}_M)$

$-i(\vec{r}_M)j(\vec{r}_M)$



$i(\vec{r}_M)j^*(\vec{r}_M)$



$j^*(\vec{r}_M)i(\vec{r}_M)$

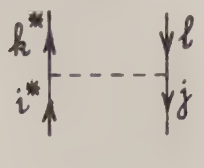
dans le cas d'un spin α et

$-i^*(\vec{r}_M)j^*(\vec{r}_M)$ $\quad i(\vec{r}_M)j(\vec{r}_M)$ $\quad -i(\vec{r}_M)j^*(\vec{r}_M)$ $\quad -j^*(\vec{r}_M)i(\vec{r}_M)$

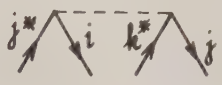
dans le cas d'un spin β.

Ecriture des opérateurs biélectroniques

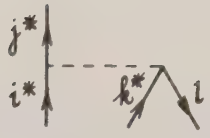
- Opérateur $\frac{1}{r_{12}}$ ←- - - - -•



$(i^*\ell|k^*j)$

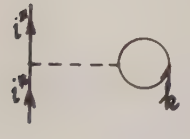


$(j^*k^*|ij)$

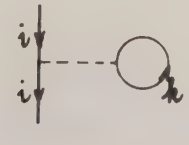


$(i^*k^*|j^*\ell)$

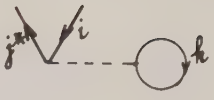
- Opérateur J_k - - - - -○k



$(i^*k|i^*k)$



$(ik|ik)$



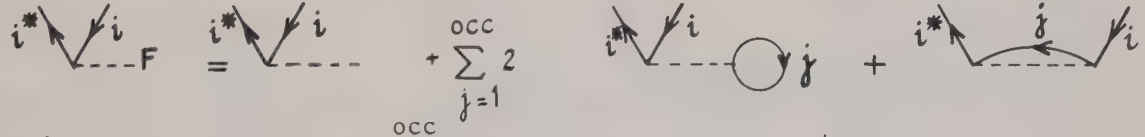
$(ik|j^*k)$

- Opérateur d'échange K_k

$-(ik|kj^*)$

$-(i^*k|kj^*)$

- Opérateur monoélectronique de Hartree-Fock ←- - - - - -F



$$\langle i|F|i^*\rangle = F_{ii^*} = \langle i|h|i^*\rangle + \sum_{j=1}^{occ} 2\,(ij|i^*j) \qquad -(ij|ji^*)$$

IV - CALCUL DE LA DENSITE DE SPIN

Les diagrammes devront obligatoirement faire figurer μ ou $\bar{\mu}$.

Ordre zéro

$$\rho(o)\ (\vec{r}_N) = \langle 0|\rho|0\rangle = (\mu\mu)$$

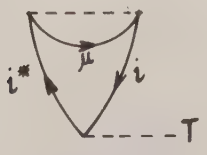
densité de spin qui est nulle en tout point de la molécule autre que l'atome N auquel est rattachée l'hybride μ.

Correction d'ordre Un

$$\rho^{(1)}(\vec{r}_N) = 2 \sum_{I \neq 0} \frac{\langle I|H|0\rangle}{(E_o - E_I)} \langle 0|\rho|I\rangle$$

seuls intéragissent les états J monoexcités (imposé par la nature de ρ)

$J = \binom{i^*}{i}$



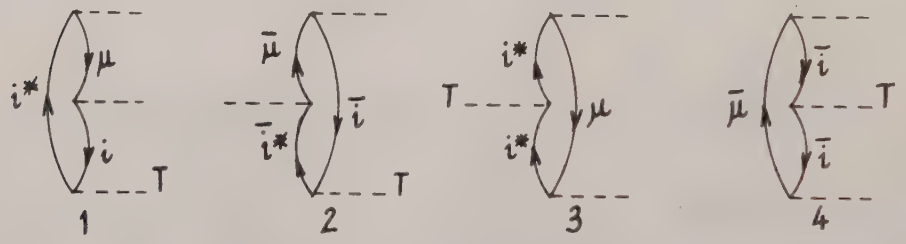
donne $\rho_1 = 2\,(i\mu|\mu i^*).\frac{(ii^*)}{D_{ii^*}} = 0$

(approximation ZDO).

L'approximation INDO qui amène $(i\mu|\mu i^*) \neq 0$, à condition que $i,\mu \varepsilon A$, permettrait de calculer la polarisation de spin correspondante.

Correction d'ordre Deux

Il apparaît seulement quatre diagrammes :



A - Termes en V^2T et TV^2

$$\rho^{(2)}(V^2T) = \sum_{\substack{I,J \\ \neq 0}} \frac{\langle 0|H|J\rangle\langle J|H|I\rangle}{(E_o - E_J)(E_o - E_I)} \langle I|\rho|0\rangle$$

ρ impose $I = \binom{i^*}{i}, \binom{\bar{i}^*}{\bar{i}}$ et J ne peut être que monoexcité et doit contenir obligatoirement μ

1) $J = \binom{i^*}{\mu}$

$$\rho_1 = -2\, v_{\mu i^*} \cdot \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{ii^*}} \cdot (i^* i)$$

2) $J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$

$$\rho_2 = -2\, v_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i^*\rangle}{D_{ii^*}} \cdot (ii^*)$$

Le facteur 2 permet d'inclure les diagrammes en TV^2

$$\rho^{(2)}\ (V^2T + TV^2) = \rho_1 + \rho_2$$

B - Termes en VTV

$$\rho^{(2)}\ (VTV) = \sum_{\substack{I,J \\ \neq 0}} \frac{\langle 0|H|J\rangle}{(E_o - E_J)} \langle J|\rho|I\rangle \frac{\langle I|H|0\rangle}{(E_o - E_I)}$$

ρ doit obligatoirement agir sur i trou ou i particule et μ doit être inclus dans les états interagissants :

3) $I = J = \binom{i^*}{\mu}$

$$\rho_3 = v^2_{\mu i^*} \cdot (i^* i^*)$$

4) $I = J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$

$$\rho_4 = v^2_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot (ii)$$

avec $v_{\mu i^*} = \dfrac{\langle \mu|h|i^*\rangle}{D_{\mu i^*}}$

$$v_{\bar{i}\bar{\mu}} = \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}}$$

$$D_{ii^*} = e_i - e_{i^*} + J_{ii^*}$$

$$D_{\mu i^*} = e_\mu - e_{i^*} + J_{\mu i^*}$$

$$D_{\bar{i}\bar{\mu}} = e_i - e_\mu + J_{\mu i} - J_{\mu\mu}$$

Correction d'ordre Trois

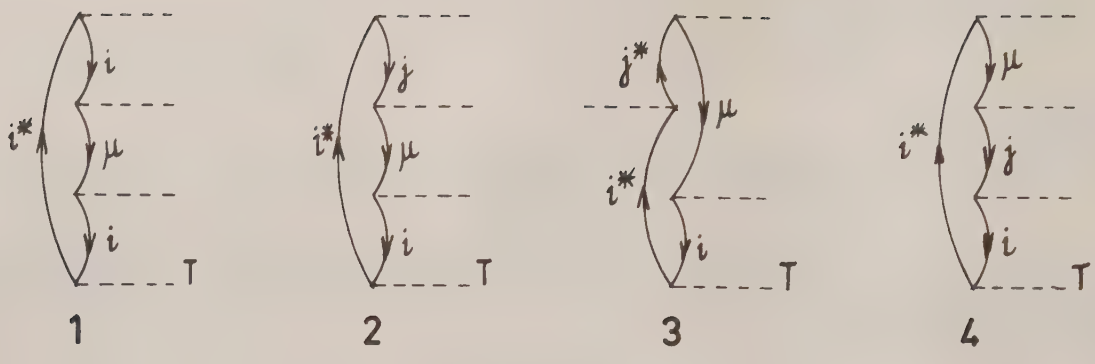
A - Termes en V^3T et TV^3

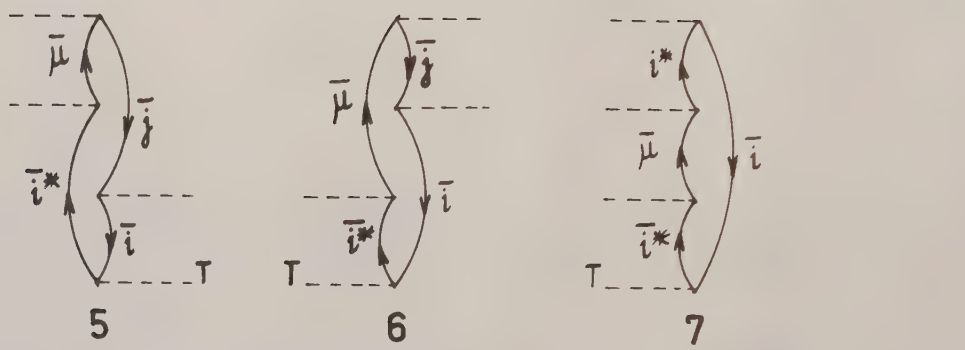
$$\rho^{(3)}\ (V^3T) = \sum_{\substack{I,J,K \\ \neq 0}} \frac{\langle 0|H|K\rangle \langle K|H|J\rangle \langle J|H|I\rangle}{(E_o - E_K)(E_o - E_J)(E_o - E_I)} \langle I|\rho|0\rangle$$

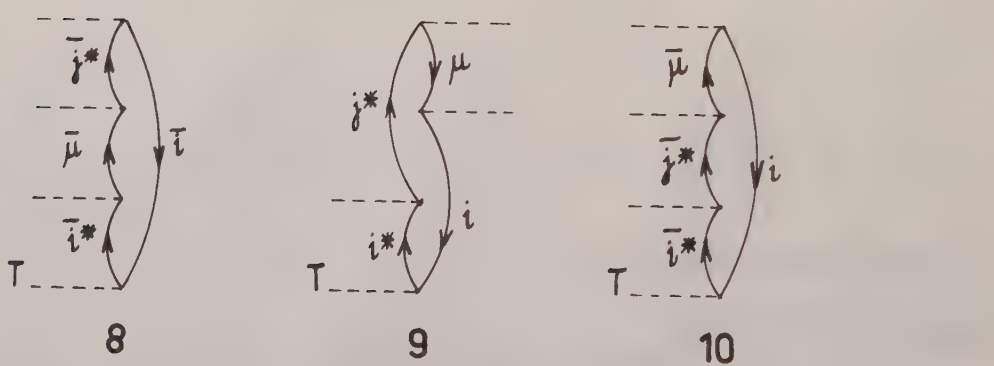
ρ impose $I = \binom{i^*}{i}, \binom{\bar{i}^*}{\bar{i}}$ tandis que J et K peuvent être mono ou diexcités.

J monoexcité, K monoexcité

Il leur correspond les diagrammes suivants :







1) $J = \binom{i^*}{\mu}$, $K = \binom{i^*}{i}$

$$\rho_1 = 2\, v_{ii^*} \cdot \frac{\langle i|h|\mu\rangle}{D_{\mu i^*}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{ii^*}} \quad (ii^*)$$

2) $J = \binom{i^*}{\mu}$, $K = \binom{i^*}{j}$

$$\rho_2 = 2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{ji^*} \cdot \frac{\langle j|h|\mu\rangle}{D_{\mu i^*}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{ii^*}} \quad (ii^*)$$

3) $J = \binom{i^*}{\mu}$, $K = \binom{j^*}{\mu}$

$$\rho_3 = -\,2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{\mu j^*} \cdot \frac{\langle j^*|h|i^*\rangle}{D_{\mu i^*}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{ii^*}} \quad (i^*i)$$

4) $J = \binom{i^*}{j}$, $K = \binom{i^*}{\mu}$

$$\rho_4 = 2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{\mu i^*} \cdot \frac{\langle \mu|h|j\rangle}{D_{ji^*}} \cdot_* \frac{\langle j|h|i\rangle}{D_{ii^*}} \quad (i^*i)$$

5) $J = \binom{\bar{i}^*}{\bar{j}}$, $K = \binom{\bar{\mu}}{\bar{j}}$

$$\rho_5 = 2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{\bar{j}\bar{\mu}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i^*\rangle}{D_{ji^*}} \cdot \frac{\langle j|h|i\rangle}{D_{ii^*}} \cdot (i^*i)$$

6) $J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$, $K = \binom{\bar{\mu}}{\bar{j}}$

$$\rho_6 = 2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{\bar{j}\bar{\mu}} \cdot \frac{\langle j|h|i\rangle}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{ii^*}} \quad (i^*i)$$

7) $J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$, $K = \binom{\bar{i}^*}{\bar{i}}$

$$\rho_7 = -2\, v_{ii^*} \cdot \frac{\langle i^*|h|\mu\rangle}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i^*\rangle}{D_{ii^*}} \cdot (i^*i)$$

8) $J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$, $K = \binom{\bar{j}^*}{\bar{i}}$

$$\rho_8 = -2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{ij^*} \cdot \frac{\langle j^*|h|\mu\rangle}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i^*\rangle}{D_{ii^*}} \cdot (i^*i)$$

9) $J = \binom{j^*}{i}$, $K = \binom{j^*}{\mu}$

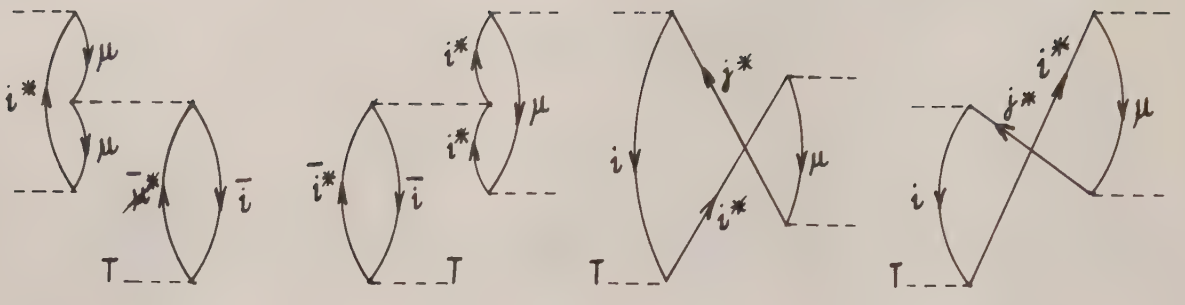
$$\rho_9 = -2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{\mu j^*} \cdot \frac{\langle i|h|\mu\rangle}{D_{ij^*}} \cdot \frac{\langle j^*|h|i^*\rangle}{D_{ii^*}} \quad (i^*i)$$

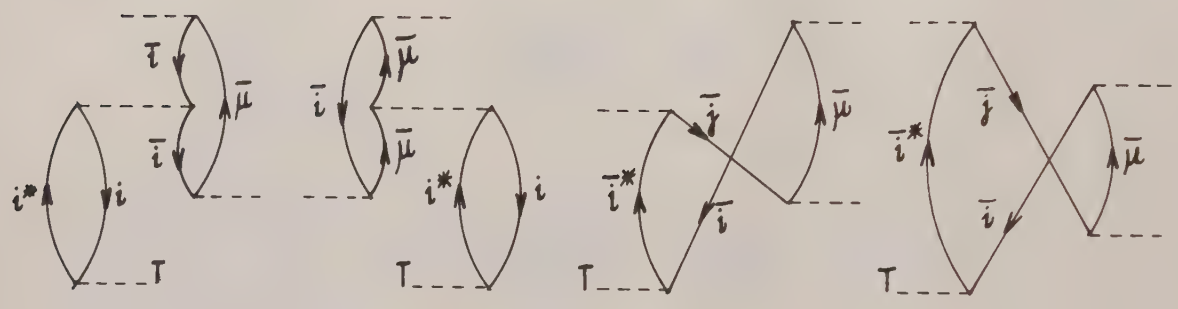
10) $J = \binom{\bar{j}^*}{\bar{i}}$, $K = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$

$$\rho_{10} = -2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \frac{\langle \mu|h|j^*\rangle}{D_{\bar{i}\bar{j}^*}} \cdot \frac{\langle j^*|h|i^*\rangle}{D_{ii^*}} \quad (i^*i)$$

J Diexcité, K monoexcité

Il leur correspond les diagrammes suivants :





11) $J = \begin{pmatrix} \bar{i}^* i^* \\ \bar{i}\ \mu \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} i^* \\ \mu \end{pmatrix}$

$$\rho_{11} = 2\, v_{\mu i^*} \cdot \frac{(\mu i | \mu i^*)}{D_{\bar{i}\mu\ \bar{i}^* i^*}} \cdot \frac{\langle \mu | h | i^* \rangle}{D_{ii^*}} \quad (i^* i)$$

12) $J = \begin{pmatrix} i^* \bar{i}^* \\ \mu\ \bar{i} \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} i^* \\ \mu \end{pmatrix}$

$$\rho_{12} = -\,2\, v_{\mu i^*} \cdot \frac{(i i^* | i^* i^*)}{D_{\bar{i}\mu \bar{i}^*\ i^*}} \cdot \frac{\langle i^* | h | \mu \rangle}{D_{ii^*}} \cdot (i^* i)$$

13) $J = \begin{pmatrix} i^* j^* \\ i\ \mu \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} j^* \\ i \end{pmatrix}$

$$\rho_{13} = -\,2 \sum_{j \neq i, \mu} v_{ij^*} \cdot \frac{\langle \mu | h | i^* \rangle}{D_{i\mu i^* j^*}} \cdot \frac{\langle j^* | h | \mu \rangle}{D_{ii^*}} \quad (i^* i)$$

14) $J = \begin{pmatrix} j^* i^* \\ i\ \mu \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} i^* \\ \mu \end{pmatrix}$

$$\rho_{14} = -\,2 \sum_{j \neq i, \mu} v_{\mu i^*} \cdot \frac{\langle i | h | j^* \rangle}{D_{i\mu i^*\ j^*}} \cdot \frac{\langle j^* | h | \mu \rangle}{D_{ii^*}} \cdot (i^* i)$$

15) $J = \begin{pmatrix} i^* \bar{i} \\ i \; \bar{\mu} \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{i} \\ \bar{\mu} \end{pmatrix}$

$$\rho_{15} = -2\, v_{\bar{i}\bar{\mu}} \,, \frac{(ii|ii^*)}{D_{\bar{i}\bar{i}i^*\bar{\mu}}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{ii^*}} \cdot (i^*i)$$

16) $J = \begin{pmatrix} \bar{\mu} i^* \\ \bar{i} i \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ \bar{i} \end{pmatrix}$

$$\rho_{16} = 2\, v_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \frac{(i\mu|i^*\mu)}{D_{\bar{i}\bar{i}i^*\bar{\mu}}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{ii^*}} \; (i^*i)$$

17) $J = \begin{pmatrix} \bar{i}^* \bar{\mu} \\ \bar{i} \bar{j} \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ \bar{i} \end{pmatrix}$

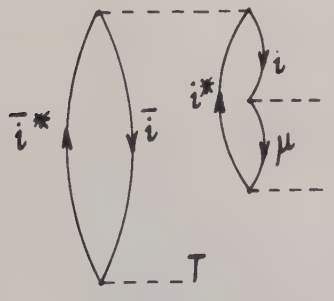
$$\rho_{17} = 2 \sum_{j \neq i, \mu} v_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \frac{\langle j|h|i^*\rangle}{D_{\bar{i}\bar{j}\bar{i}^*\bar{\mu}}} \cdot \frac{\langle \mu|h|j\rangle}{D_{ii^*}} \cdot (i^*i)$$

18) $J = \begin{pmatrix} \bar{i}^* \bar{\mu} \\ \bar{j} \bar{i} \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{i}^* \\ \bar{j} \end{pmatrix}$

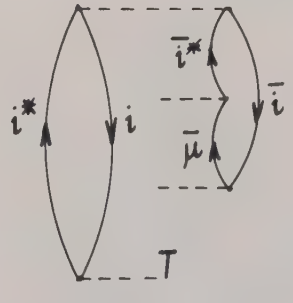
$$\rho_{18} = 2 \sum_{j \neq i, \mu} v_{\bar{j}\bar{i}^*} \cdot \frac{\langle i|h|\mu\rangle}{D_{\bar{i}\bar{j}\bar{i}^*\bar{\mu}}} \cdot \frac{\langle \mu|h|j\rangle}{D_{ii^*}} \; (i^*i)$$

J et K Diexcités

Il leur correspond les diagrammes suivants :



19



20

19) $J = \begin{pmatrix} i^* \bar{i}^* \\ \mu \; \bar{i} \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} i^* \bar{i}^* \\ i \; \bar{i} \end{pmatrix}$

$$\rho_{19} = 2\, d_{ii^*} \cdot \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{\bar{i}\mu\bar{i}^* \; i^*}} \cdot \frac{\langle i^*|h|\mu\rangle}{D_{ii^*}} \; (i^*i)$$

20) $J = \begin{pmatrix} \bar{\mu} i^* \\ \bar{i} i \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{i}^* i^* \\ \bar{i}\ i \end{pmatrix}$

$$\rho_{20} = 2\, d_{ii^*} \frac{\langle i^*|h|\mu\rangle}{D_{i\bar{i}i^*\bar{\mu}}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{ii^*}} \quad (i^*i)$$

Le facteur 2 permet d'inclure les diagrammes en TV^3

$$\rho^{(3)}\ (V^3T + TV^3) = \sum_{i=1}^{20} \rho_i$$

Les termes D_{ii^*}, $D_{\mu i^*}$, $D_{\bar{i}\bar{\mu}}$, $v_{\mu i^*}$ et $v_{\bar{i}\bar{\mu}}$ ont été définis dans la contribution à l'ordre deux.

D'autre part, on a :

$$v_{ii^*} = \frac{1}{D_{ii^*} - 2K_{ii^*}} \left(\langle i|h|i^*\rangle + (i^*\mu|i\mu) + (i^*i|ii) + 2 \sum_{j\neq i,\mu} (i^*j|ij)\right)$$

$$v_{ji^*} = \frac{\langle j|h|i^*\rangle}{D_{ji^*}}$$

$$v_{\mu j^*} = \frac{\langle \mu|h|j^*\rangle}{D_{\mu j^*}}$$

$$v_{\bar{j}\bar{\mu}} = \frac{\langle \mu|h|j\rangle}{D_{\bar{j}\bar{\mu}}}$$

$$v_{ij^*} = \frac{\langle i|h|j^*\rangle}{D_{ij^*}}$$

$$d_{ii^*} = \frac{(i^*i^*|ii)}{D_{i\bar{i}i^*\bar{i}^*}}$$

$$D_{ji^*} = e_j - e_{i^*} + J_{ji^*}$$

$$D_{\mu j^*} = e_\mu - e_{j^*} + J_{\mu j^*}$$

$$D_{\bar{j}\bar{\mu}} = e_j - e_\mu + J_{\mu j} - J_{\mu\mu}$$

$$D_{ij^*} = e_i - e_{j^*} + J_{ij^*}$$

$$D_{\bar{i}\mu\bar{i}^*i^*} = D_{ii^*} + D_{\mu i^*} + J_{ii^*} - K_{ii^*} + J_{\mu i^*} - J_{\mu i} - J_{i^*i^*}$$

$$D_{i\mu i^*j^*} = D_{ij^*} + D_{\mu i^*} + J_{ii^*} - K_{ii^*} + J_{\mu j^*} - J_{\mu i} - J_{i^*j^*}$$

$$D_{i\bar{i}i^*\bar{\mu}} = D_{ii^*} + D_{\bar{i}\bar{\mu}} + J_{ii^*} - K_{ii^*} + J_{\mu i} - J_{ii} - J_{\mu i^*}$$

$$D_{\bar{i}j\bar{i}^*\bar{\mu}} = D_{ji^*} + D_{\bar{i}\bar{\mu}} + J_{ii^*} - K_{ii^*} + J_{j\mu} - J_{ij} - J_{\mu i^*}$$

$$D_{i\bar{i}i^*\bar{i}} = 2\, D_{ii^*} + 2\,(J_{ii^*} - K_{ii^*}) - J_{ii} - J_{i^*i^*}$$

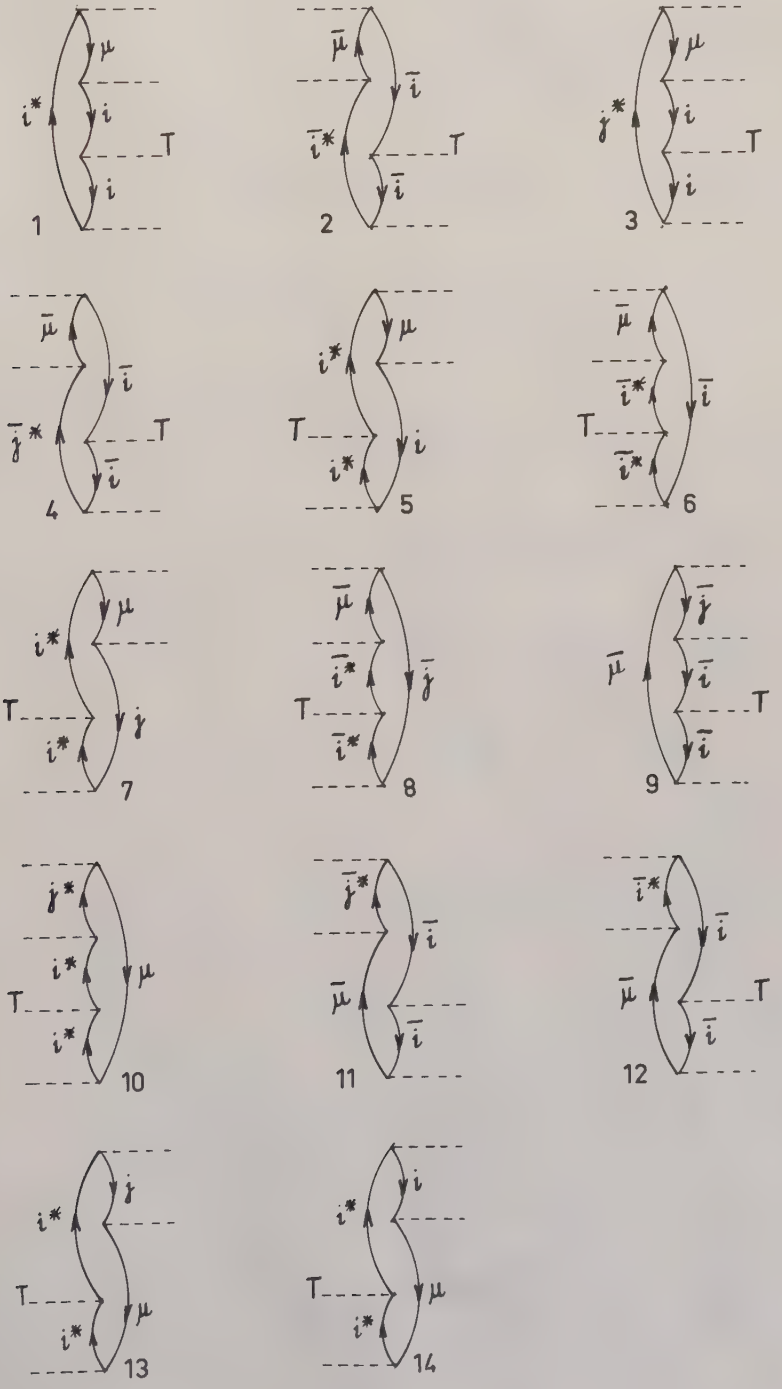
B - Termes en V^2TV et VTV^2

$$\rho^{(3)}\ (V^2TV) = \sum_{\substack{I,J,K \\ \neq 0}} \frac{\langle 0|H|K\rangle\ \langle K|H|J\rangle}{(E_o-E_K)(E_o-E_J)}\ \langle J|\rho|I\rangle\ \frac{\langle I|H|0\rangle}{(E_o-E_I)}$$

I, J, K peuvent être mono ou diexcités.

I, J, K monoexcités

Il leur correspond les diagrammes suivants :



1) $I = \binom{i^*}{i}$, $J = \binom{i^*}{i}$, $K = \binom{i^*}{\mu}$

$$\rho_1 = 2\, v_{\mu i^*} \cdot \frac{\langle i|h|\mu\rangle}{D_{ii^*}} \cdot v_{ii^*} \cdot (ii)$$

2) $I = \binom{\bar{i}^*}{\bar{i}}$, $J = \binom{\bar{i}^*}{\bar{i}}$, $K = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$

$$\rho_2 = 2\, v_{\bar{i}\bar{\mu}} \frac{\langle \mu|h|i^*\rangle}{D_{ii^*}} \cdot v_{ii^*} \; (ii)$$

3) $I = \binom{j^*}{i}$, $J = \binom{j^*}{i}$, $K = \binom{j^*}{\mu}$

$$\rho_3 = 2 \sum_{j\neq i,\mu} v_{\mu j^*} \cdot \frac{\langle i|h|\mu\rangle}{D_{ij^*}} \; v_{ij^*} \; (ii)$$

4) $I = \binom{\bar{j}^*}{\bar{i}}$, $J = \binom{\bar{j}^*}{\bar{i}}$, $K = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$

$$\rho_4 = 2 \sum_{j\neq i,\mu} v_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \frac{\langle \mu|h|j^*\rangle}{D_{ij^*}} \cdot v_{ij^*} \; (ii)$$

5) $I = \binom{i^*}{i}$, $J = \binom{i^*}{i}$, $K = \binom{i^*}{\mu}$

$$\rho_5 = -\,2\, v_{\mu i^*} \cdot \frac{\langle i|h|\mu\rangle}{D_{ii^*}} \cdot v_{ii^*} \; (i^*i^*)$$

6) $I = \binom{\bar{i}^*}{\bar{i}}$, $J = \binom{\bar{i}^*}{\bar{i}}$, $K = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$

$$\rho_6 = -\,2\, v_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i^*\rangle}{D_{ii^*}} \cdot v_{ii^*} \; (i^*i^*)$$

7) $K = \binom{i^*}{j}$, $J = \binom{i^*}{j}$, $K = \binom{i^*}{\mu}$

$$\rho_7 = -\,2 \sum_{j\neq i,\mu} v_{\mu i^*} \cdot \frac{\langle j|h|\mu\rangle}{D_{ji^*}} \cdot v_{ji^*} \cdot (i^*i^*)$$

8) $I = \binom{\bar{i}^*}{\bar{j}}$, $J = \binom{\bar{i}^*}{\bar{j}}$, $K = \binom{\bar{\mu}}{\bar{j}}$

$$\rho_8 = -\,2 \sum_{j\neq i,\mu} v_{\bar{j}\bar{\mu}} \cdot \frac{\langle \mu|h|i^*\rangle}{D_{ji^*}} \cdot v_{ji^*} \; (i^*i^*)$$

9) $I = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$, $J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$, $K = \binom{\bar{\mu}}{\bar{j}}$

$$\rho_9 = -\,2 \sum_{j\neq i,\mu} v_{\bar{j}\bar{\mu}} \cdot \frac{\langle i|h|j\rangle}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}} \cdot v_{\bar{i}\bar{\mu}} \; (ii)$$

10) $I = \binom{i^*}{\mu}$, $J = \binom{i^*}{\mu}$, $K = \binom{j^*}{\mu}$

$$\rho_{10} = 2 \sum_{j\neq i,\mu} v_{\mu j^*} \cdot \frac{\langle j^*|h|i^*\rangle}{D_{\mu i^*}} \; v_{\mu i^*} \; (i^*i^*)$$

11) $I = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$, $J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$, $K = \binom{\bar{j}^*}{\bar{i}}$

$$\rho_{11} = 2 \sum_{j \neq i, \mu} v_{\bar{i}\bar{j}^*} \cdot \frac{\langle j^* | h | \mu \rangle}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}} v_{\bar{i}\bar{\mu}} \quad (ii)$$

12) $I = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$, $J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$, $K = \binom{\bar{i}^*}{\bar{i}}$

$$\rho_{12} = 2\, v_{ii^*} \cdot \frac{\langle i^* | h | \mu \rangle}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}} \cdot v_{\bar{i}\bar{\mu}} \quad (ii)$$

13) $I = \binom{i^*}{\mu}$, $J = \binom{i^*}{\mu}$, $K = \binom{i^*}{j}$

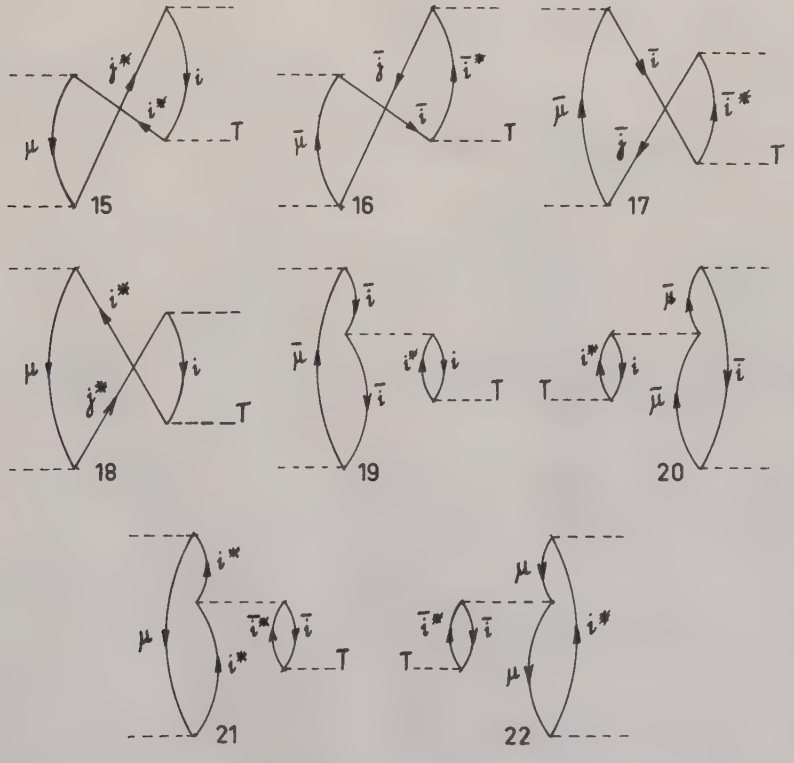
$$\rho_{13} = -2 \sum_{j \neq i, \mu} v_{ji^*} \cdot \frac{\langle \mu | h | j \rangle}{D_{\mu i^*}} v_{\mu i^*} \quad (i^* i^*)$$

14) $I = \binom{i^*}{\mu}$, $J = \binom{i^*}{\mu}$, $K = \binom{i^*}{i}$

$$\rho_{14} = -2\, v_{ii^*} \cdot \frac{\langle \mu | h | i \rangle}{D_{\mu i^*}} v_{\mu i^*} \cdot \quad (i^* i^*)$$

I Monoexcité, J Diexcité, K Monoexcité

Il leur correspond les diagrammes suivants :



15) $I = \begin{pmatrix} j^* \\ \mu \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} j^* i^* \\ \mu\ i \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} j^* \\ i \end{pmatrix}$

$$\rho_{15} = -\,2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{ij^*} \frac{\langle \mu | h | i^* \rangle}{D_{\mu i j^* i^*}} v_{\mu j^*} \quad (ii^*)$$

16) $I = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ \bar{j} \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} \bar{\mu}\ \bar{i}^* \\ \bar{j}\ \bar{i} \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{i}^* \\ \bar{j} \end{pmatrix}$

$$\rho_{16} = 2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{\bar{j}\bar{i}^*} \frac{\langle i | h | \mu \rangle}{D_{\bar{j}\bar{i}\bar{\mu}\bar{i}^*}} v_{\bar{j}\bar{\mu}} \quad (ii^*)$$

17) $I = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ \bar{j} \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} \bar{\mu}\bar{i}^* \\ \bar{j}\bar{i} \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ \bar{i} \end{pmatrix}$

$$\rho_{17} = 2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \frac{\langle j | h | i^* \rangle}{D_{\bar{j}\bar{i}\bar{\mu}\bar{i}^*}} v_{\bar{j}\bar{\mu}} \quad (ii^*)$$

18) $I = \begin{pmatrix} j^* \\ \mu \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} j^* i^* \\ \mu\ i \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} i^* \\ \mu \end{pmatrix}$

$$\rho_{18} = -\,2 \sum_{j \neq i,\mu} v_{\mu i^*} \cdot \frac{\langle i | h | j^* \rangle}{D_{\mu i j^* i^*}} v_{\mu j^*} \quad (ii^*)$$

19) $I = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ \bar{i} \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} \bar{\mu} i^* \\ \bar{i}\ i \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ \bar{i} \end{pmatrix}$

$$\rho_{19} = -\,2\, v^2_{\bar{i}\bar{\mu}} \frac{(ii|ii^*)}{D_{i\bar{i}i^*\bar{\mu}}} \quad (ii^*)$$

20) $I = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ \bar{i} \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} i^* \bar{\mu} \\ i\ \bar{i} \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ \bar{i} \end{pmatrix}$

$$\rho_{20} = 2\, v^2_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \frac{(\mu i|\mu i^*)}{D_{i\bar{i}i^*\bar{\mu}}} \quad (ii^*)$$

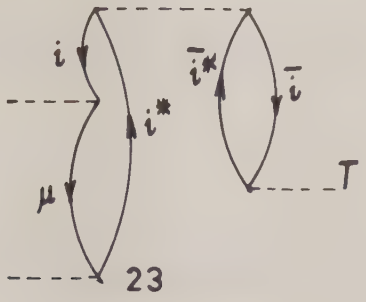
21) $I = \begin{pmatrix} j^* \\ \mu \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} i^* \bar{i}^* \\ \mu\ \bar{i} \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} i^* \\ \mu \end{pmatrix}$

$$\rho_{21} = -\,2\, v^2_{\mu i^*} \cdot \frac{(ii^*|i^*i^*)}{D_{\mu i i^* \bar{i}^*}} \quad (ii^*)$$

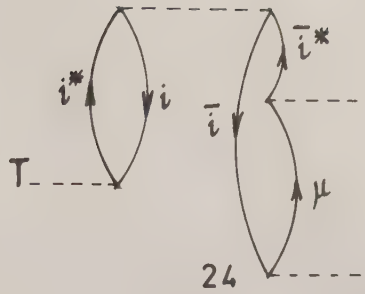
22) $I = \begin{pmatrix} i^* \\ \mu \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} \bar{i}^* i^* \\ \bar{i}\ \mu \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} i^* \\ \mu \end{pmatrix}$

$$\rho_{22} = 2\, v^2_{\mu i^*} \cdot \frac{(\mu i|\mu i^*)}{D_{\mu \bar{i}\ i^*\bar{i}^*}} \quad (ii^*)$$

I Monoexcité, J Diexcité, K Diexcité



23



24

23) $I = \begin{pmatrix} i^* \\ \mu \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} i^* \bar{i}^* \\ \mu\ \bar{i} \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{i}^* i^* \\ \bar{i}\ i \end{pmatrix}$

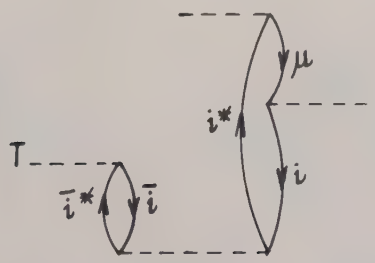
$$\rho_{23} = 2\, d_{ii^*} \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{\mu \bar{i} i^* \bar{i}^*}} v_{\mu i^*} \quad (ii^*)$$

24) $I = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ \bar{i} \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} \bar{\mu} i^* \\ \bar{i}\ i \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} i^* \bar{i}^* \\ i\ \bar{i} \end{pmatrix}$

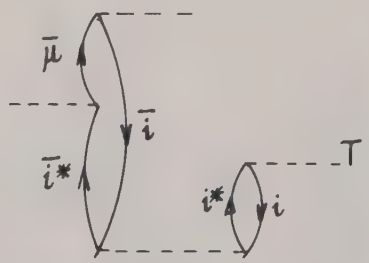
$$\rho_{24} = 2\, d_{ii^*} \frac{\langle i^*|h|\mu\rangle}{D_{i \bar{i} i^* \bar{\mu}}} v_{\bar{i}\bar{\mu}} \quad (ii^*)$$

I Diexcité, J Monoexcité, K monoexcité

Il leur correspond les deux diagrammes suivants :



25



26

25) $I = \begin{pmatrix} i^* \bar{i}^* \\ i\ \bar{i} \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} i^* \\ i \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} i^* \\ \mu \end{pmatrix}$

$$\rho_{25} = 2\, v_{\mu i^*} \cdot \frac{\langle \mu|h|i\rangle}{D_{ii^*}} d_{ii^*} (ii^*)$$

26) $I = \begin{pmatrix} i^* \bar{i}^* \\ i \ \bar{i} \end{pmatrix}$, $J = \begin{pmatrix} \bar{i}^* \\ i \end{pmatrix}$, $K = \begin{pmatrix} \bar{\mu} \\ i \end{pmatrix}$

$$\rho_{26} = 2\, v_{\bar{i}\bar{\mu}} \frac{\langle \mu | h | i^* \rangle}{D_{ii^*}} d_{ii^*} \quad (ii^*)$$

Le coefficient 2 permet de tenir compte des termes en VTV^2

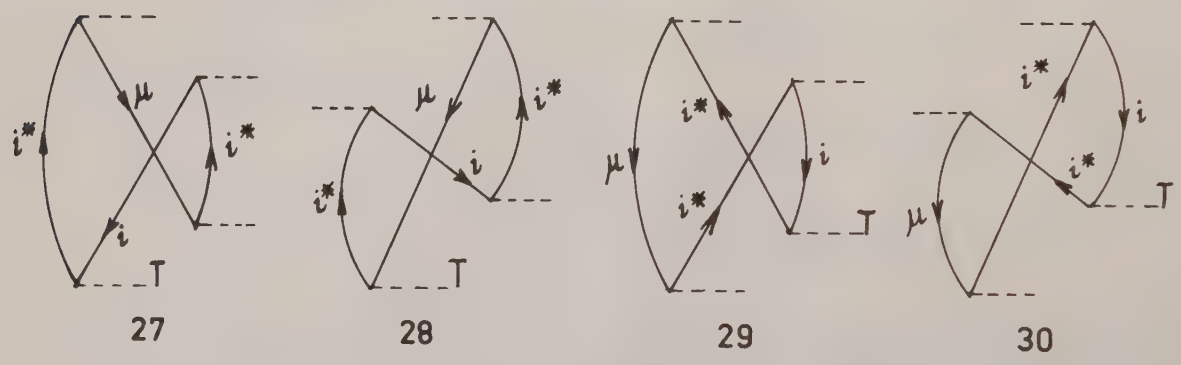
$$\rho^{(3)} \ (V^2TV + VTV^2) = \sum_{i=1}^{26} \rho_i$$

C - Termes EPV

Ce sont des termes de la contribution - $E_2 \langle \psi_1 \ \psi_1 \rangle$ qui ne s'annulent pas avec les diagrammes non-liés de

$$\frac{Q_o}{a} V | \psi_2 \rangle$$

Il leur correspond les diagrammes suivants :

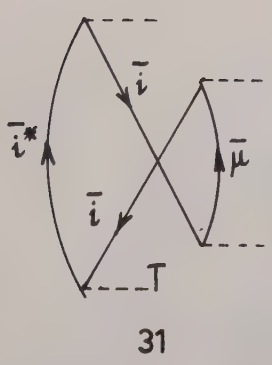


27

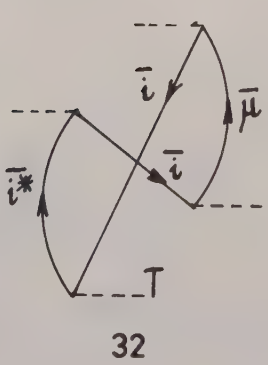
28

29

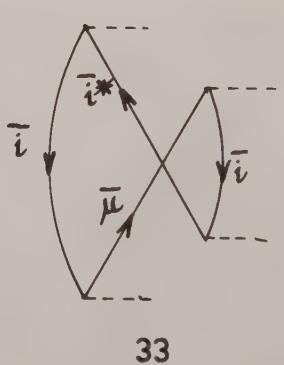
30



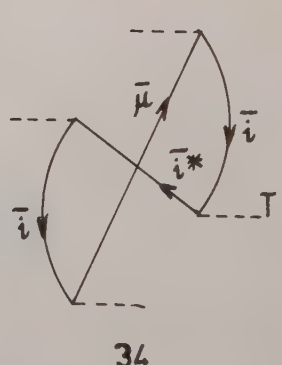
31



32



33



34

ce qui donne les contributions

$$\rho_1 = 2\, v^2_{\mu i^*} \cdot D_{\mu i^*} \cdot \frac{v_{ii^*}}{D_{ii^*}} \quad (i^* i)$$

$$\rho_2 = -2\, v^2_{i\bar{\mu}} \cdot D_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \frac{v_{ii^*}}{D_{ii^*}} \cdot \quad (i^* i)$$

$$\rho_3 = 2 \frac{F_{ii^*}}{D_{ii^*}} v^2_{\mu i^*}(ii^*)$$

$$\rho_4 = -2 \frac{F_{ii^*}}{D_{ii^*}} v^2_{i\mu^*}(ii^*)$$

$$\rho^{(3)}\ (EPV) = \sum_{i=1}^{4} \rho_i$$

avec $F_{ii^*} = \langle i|h|i^*\rangle + (i^*\mu|i\mu) + (i^*i|ii) + \sum_{j\neq i,\mu} 2(i^*j|ij)$

Toutes les sommations portent sur le nombre total de liaisons, c'est-à-dire d'orbitales moléculaires occupées.

V - RESULTATS

Nous avons appliqué le calcul de densités de spin à deux radicaux hydrocarbonés de types différents : le radical vinyle et le radical éthyle, dans les mêmes conditions de géométrie que des calculs précédents [7].

A - Radical vinyle

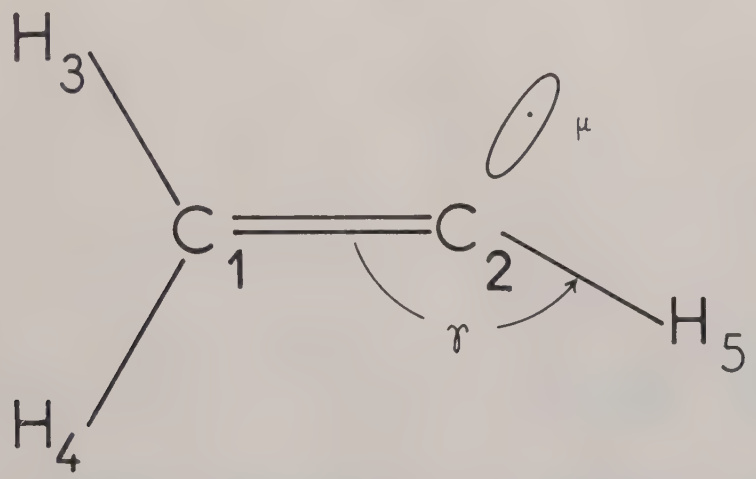


Figure 1 - Radical vinyle : $d_{CH} = 1.08$ Å
$d_{CC} = 1.34$ Å
$H_3C_1H_4 = 120°$

L'électron non apparié est localisé dans une orbitale hybride μ, déterminée par orthogonalité aux hybrides C_1C_2 et C_2H_5, admettant le plan général de la molécule comme plan de symétrie. Nous avons fait varier l'angle γ de 120° à 180° par pas de 10°.

Nous donnons dans le tableau 1, les écarts hyperfins obtenus en CNDO II et en PCILO, après calcul de perturbation jusqu'à l'ordre 2 et après calcul de perturbation jusqu'à l'ordre 3 (ordre 2 inclus).

Nous avons utilisé la relation $a_H = Q \cdot \rho_H$, avec la valeur Q = 539.86 G [16], pour obtenir les écarts hyperfins portés dans ce tableau à partir de la densité

de spin ρ issue du calcul.

L'étude des résultats précédents amène plusieurs remarques :

1 - La correction d'ordre 3 à la densité de spin représente environ 50 à 60 % de la correction à l'ordre 2 et permet d'obtenir une densité de spin totale du même ordre de grandeur que la densité de spin CNDO II. Ce résultat souligne l'importance des processus de délocalisation par liaisons intermédiaires, mis en oeuvre par le traitement du 3ème ordre, qui permettent d'obtenir des densités de spin comparables à celles que l'on obtient par un calcul dans un modèle où l'électron non apparié est totalement délocalisé dans la molécule.

2 - L'évolution des densités de spin est identique à celle des densités de spin CNDO II, le rapport des densités de spin des hydrogènes H_4 et H_5 étant en accord avec les résultats expérimentaux pour $120° < \gamma \lesssim 130°$.

B - Radical éthyle

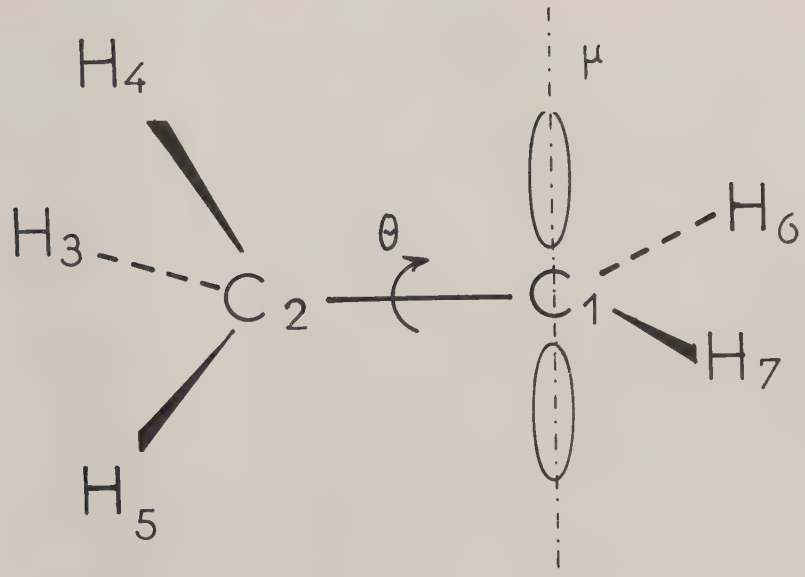
L'électron non apparié est localisé dans une orbitale atomique 2 p_z perpendiculaire au plan $C_2C_3H_6H_7$, que l'on peut considérer comme plan moyen de la molécule. Nous avons fait varier l'angle θ (angle que fait, en projection de Newmann suivant l'axe C_1C_2, la liaison C_2H_3 et la perpendiculaire au plan $C_2C_3H_6H_7$ c'est-à-dire la direction de l'orbitale μ) de 60° à 90° par pas de 10°.

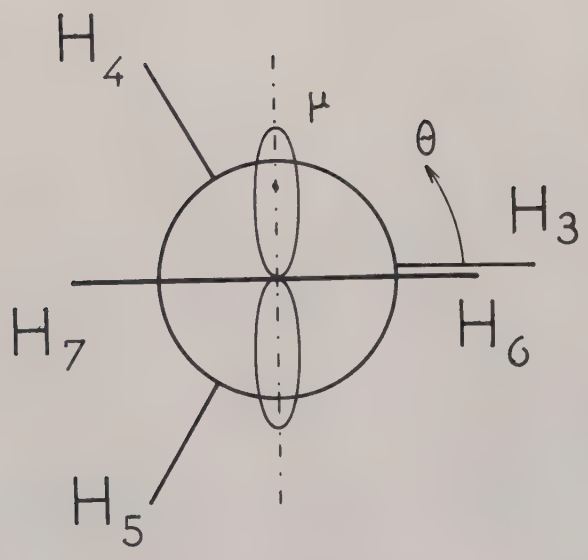
Nous avons reporté dans le tableau 2 les écarts hyperfins obtenus en CNDO II et en PCILO (ordre 2 et ordre 2 + 3 ordre 3), à l'aide de la constante Q = 539.86 G.

La comparaison entre les résultats SCF-CNDO II et PCILO nous amène aux mêmes conclusions que pour le radical vinyle : la correction d'ordre 3 est toujours aussi importante et la densité de spin résultante est très proche des résultats CNDO II. La loi d'évolution en fonction de l'angle θ est la même ($\cos^2\theta$) et l'ordre de grandeur des écarts hyperfins est en bon accord avec l'expérience mais les valeurs numériques calculées sont légèrement inférieures aux couplages observés.

Etant donné l'ensemble des relations qui donnent les contributions aux ordres 2 et 3 à la densité de spin, il est aisé de voir que la variation en $\cos^2\theta$ est issue de la dépendance en $\cos\theta$ des termes $\langle\mu|h|i\rangle$ ou $\langle\mu|h|i^*\rangle$ qui interviennent dans ces relations.

Il est à noter que le temps de calcul n'est pratiquement pas rallongé par l'introduction des formules de densité de spin, car le calcul peut être mené en parallèle avec celui de l'énergie.





Radical éthyle = d_{CH} = 1.534 Å
d_{cc} = 1.093 Å
$<H_6C_1H_7$ = 120°
$<C_1C_2H_\beta$ = 109°,75

Tableau 1 - Ecarts hyperfins en Gauss sur les hydrogènes du radical vinyle en fonction de l'angle γ

	CNDO II			PCILO (après ordre 2)			PCILO (après ordre 3)		
γ	H_3	H_4	H_5	H_3	H_4	H_5	H_3	H_4	H_5
120°	28.1	68.0	40.5	19.4	37.2	24.8	26.5	63.2	34.0
130°	33.5	70.7	33.5	24.3	41.0	21.6	32.4	65.9	28.6
140°	39.4	74.0	25.4	29.1	43.7	14.6	39.4	68.6	21.6
150°	47.5	76.7	17.3	34.0	45.9	9.2	46.4	69.6	14.0
160°	55.6	77.7	8.6	38.9	47.0	4.9	52.9	69.6	7.0
170°	64.2	76.1	2.2	42.6	47.0	1.1	59.4	68.0	2.2
180°	71.3	71.3	0.0	45.3	45.3	0.0	64.8	64.8	0.0
Expérimental [17][18]							13 à 16	68.5	34.2

Tableau 2 - Ecarts hyperfins en Gauss sur les hydrogènes H_β du radical éthyle en fonction de l'angle θ

	CNDO II			PCILO (après ordre 2)			PCILO (après ordre 3)			
θ	H_3	H_4	H_5	H_3	H_4	H_5	H_3	H_4	H_5	H moyen
90	0.0	39.9	39.9	0.0	23.2	23.2	0.0	34.0	34.0	22.7
80	1.6	31.3	47.0	1.1	17.8	27.0	1.6	26.5	39.9	22.7
70	5.9	21.6	51.8	3.8	12.4	29.7	5.4	18.4	43.7	22.5
60	13.0	13.0	53.4	7.6	7.6	30.8	11.3	11.3	44.8	22.5
Expérimental										26.87

BIBLIOGRAPHIE

[1] DINER S., MALRIEU J.P., CLAVERIE P.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 13, 1 (1969)

[2] MALRIEU J.P., CLAVERIE P., DINER S.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 13, 18 (1969)

[3] DINER S., MALRIEU J.P., JORDAN F., GILBERT M.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 13,100 (1969)

[4] JORDAN F., GILBERT M., MALRIEU J.P., PINCELLI U.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 15, 211 (1969)

[5] LANGLET J., PULLMAN B., BERTHOD H.
J. Chim. Phys., 67, 480 (1970)

[6] MAIGRET B., PULLMAN B., CAILLET J.
J. Biochim. Biophysica, 40, 808 (1970)

[7] LANGLET J., GILBERT M., MALRIEU J.P.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 22, 80 (1971)

[8] EPSTEIN P.S.
Phys. Rev., 28, 695 (1926)

[9] NESBET R.K.
Proc. Roy. Soc. (London), A230, 312, 322 (1955)

[10] FERMI E.
Z. Physik, 60, 320 (1930)

[11] Mc CONNELL H.M.
J. Chem. Phys., 28, 1188 (1958)

[12] MALRIEU J.P.
Thèse Paris, p. 51 (1967)

[13] GOLDSTONE J.
Proc. Roy. Soc. (London), A239, 267 (1957)

[14] DEL RE G.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1, 188 (1963)

[15] POPLE J.A., SEGAL G.A.
J. Chem. Phys., 43, S 129, S 136 (1965)

[16] POPLE J.A., BEVERIDGE D.L.
J. Amer. Chem. Soc., 90, 4201 (1968)

[17] FESSENDEN R.W., SCHULER R.H.
J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963)

[18] KASAI P.H., WHIPPLE E.B.
J. Amer. Chem. Soc., 89, 557 (1964).

Chapitre III

METHODE D'INTERACTION DE CONFIGURATION PAR DOUBLE PERTURBATION AU 3ème ORDRE EN ORBITALES LOCALISEES APPLICATION A L'ETUDE DES COUPLAGES A LONGUE DISTANCE

I - INTRODUCTION

Dans un chapitre précédent nous avons développé le principe d'une méthode de calcul de la densité de spin de radicaux libres localisés par un traitement de double perturbation au troisième ordre.

La méthode consiste à générer une base de perturbation à partir d'un déterminant de Slater totalement localisé, pris comme fonction d'ordre zéro et construit à l'aide d'un ensemble d'orbitales moléculaires de liaison, liantes et antiliantes. On développe ensuite la fonction d'onde perturbée en série de Rayleigh-Schrödinger [1] en utilisant une partition de type Epstein-Nesbet [2, 3] ce qui a l'avantage de simplifier le calcul des éléments de matrice tout en évitant d'expliciter l'hamiltonien d'ordre zéro.

Le calcul des différents termes de la série de perturbation est fait dans le cadre des approximations de la méthode CNDO [4] , tandis que les orbitales de liaison sont construites à partir d'orbitales hybrides, obtenues selon la technique proposée par DEL RE [5].

Cette nouvelle méthode du calcul a été testée sur les radicaux vinyle et éthyle qui représentent les deux types fondamentaux de radicaux libres σ et π.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et les densités de spin calculées sont comparables à celles que l'on obtient par le calcul SCF-CNDO II .

L'avantage essentiel de la méthode de calcul présentée ici apparaît à l'interprétation des résultats. L'analyse de la densité de spin sur un atome donné est possible aux différents ordres de perturbation. Le modèle utilisé permet en effet de décomposer chaque contribution à la densité de spin en termes d'interactions localisées. On peut alors dégager le rôle particulier des différentes liaisons de la molécule ce qui fournit une interprétation des résultats facilement rationalisable avec les concepts habituels de la liaison chimique.

Il nous a paru intéressant, dans ces conditions, d'appliquer cette méthode à l'étude du radical n-Propyle dans un grand nombre de conformations. Ce radical a l'avantage de posséder des hydrogènes en position α,β et γ par rapport au centre radicalaire et certaines de ses conformations présentent une disposition géométrique identique à celle de certains composés bicycliques connus pour leurs forts couplages à longue distance.

II - GEOMETRIE DU RADICAL n-PROPYLE

Les distances et angles utilisés pour le calcul sont donnés sur la figure 1.

L'électron non apparié est localisé dans une orbitale atomique 2p (que nous appelerons μ) portée par le carbone C_1 et perpendiculaire au plan $H_9\ C_1\ H_{10}$ (le centre radicalaire est choisi plan).

Nous avons étudié 16 conformations du radical : 4 conformations correspondant à une rotation du groupement éthyle CH_2-CH_3 de θ = 0, -30, -90 et -120° autour de la liaison C_1C_2. (figure 2).

Pour chacun de ces arrangements du squelette carboné nous avons étudié les quatre conformations du groupement méthyle représentées sur la figure 3.

L'ensemble des 16 conformations de ce radical englobe la plupart des structures de radicaux hydrocarbonés (linéaires, cycliques ou bicycliques) à centre radicalaire plan. On peut citer par exemple les conformations suivantes :

1) (θ_{Me} = 0 ; D) - conformation du W parfait. C'est la conformation dans laquelle l'orbitale μ contenant l'électron non-apparié et les trois liaisons reliant l'hydrogène H_γ (ici H_4) au centre radicalaire sont coplanaires et présentent une disposition en W.

2) (θ_{Me} = 0 ; E) - conformation anti-W parfait. C'est la conformation dans laquelle l'orbitale μ et les trois liaisons reliant l'hydrogène H_γ (ici H_6) au centre radicalaire sont coplanaires, la liaison C_3H_γ étant à 180° de la position qu'elle occupait dans la conformation W parfait.

3) (θ_{Me} = 0 ; G+) - conformation gauche - une liaison C_3H_γ (C_3H_5) est dans un plan perpendiculaire au plan défini par les deux liaisons carbone-carbone ; un hydrogène H_γ (ici H_4) est en position W par rapport à μ tandis que le troisième hydrogène (ici H_6) est en position anti-W .

4) (θ_{Me} = 0 ; G-) - conformation gauche - analogue à la précédente mis à part la numérotation des hydrogènes H_γ (voir figure 3).

5) (θ_{Me} = -30 ; D) - conformation de type bicyclique - Le radical n-propyle reconstitue dans ce cas la conformation d'un fragment bicyclique ; les hydrogènes H_4 et H_5 sont dans une disposition comparable aux hydrogènes fortement et faiblement couplés de composés du type bicyclo (3,2,1)-octyle (6), bicyclo(2,2,2)-octyle (7) ou bicyclo(2,2,1)-heptyle (8), l'hydrogène H_4 étant en position W et l'hydrogène H_5 en position anti-W, ils sont également dans une disposition comparable à celle des hydrogènes H_{5a} et H_{5s} du radical bicyclo(1,1,1)-pentyle (9) que nous avons précédemment étudié.

6) (θ_{Me} = -120 ; G) - conformation de type bicyclique - les hydrogènes H_4 et H_5 sont dans une disposition comparable aux hydrogènes endo et exo du cycle à cinq chaînons de composés de type bicyclo(3,2,1)-octyle (6).

7) (θ_{Me} = -90° ; E) conformation de type monocyclique (cycles à quatre et à cinq chaînons). Les hydrogènes H_4 et H_5 sont symétriques par rapport au plan défini par les liaisons carbone-carbone et sont dans une disposition comparable aux deux hydrogènes H_γ des radicaux du type cyclobutyle ou cyclopentyle (10)

8) (θ_{Me} = -90° ; D) - dans cette conformation, l'hydrogène H_4 est dans une disposition comparable à l'hydrogène H_γ, en tête de pont, de composés du type bicyclo(2,2,2)-octyle ou bicyclo(2,2,1)-heptyle.

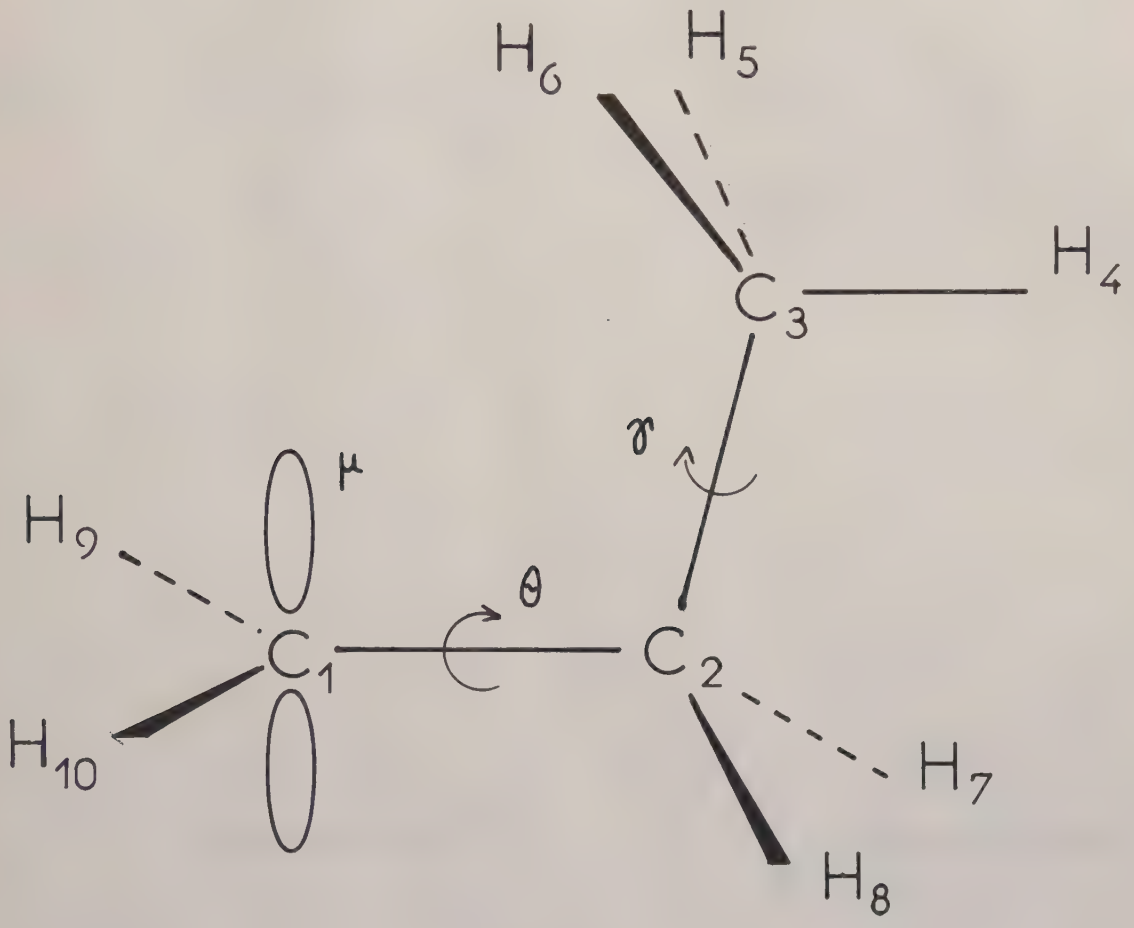


Figure 1

Radical n-propyle, conformation (θ_{Me} = 0°, Décalée)
CH = 1,093 Å
CC = 1,534 Å
Angle $H_9C_1H_{10}$ = 120°
Angle CCH = angle HCH = 109°,75.

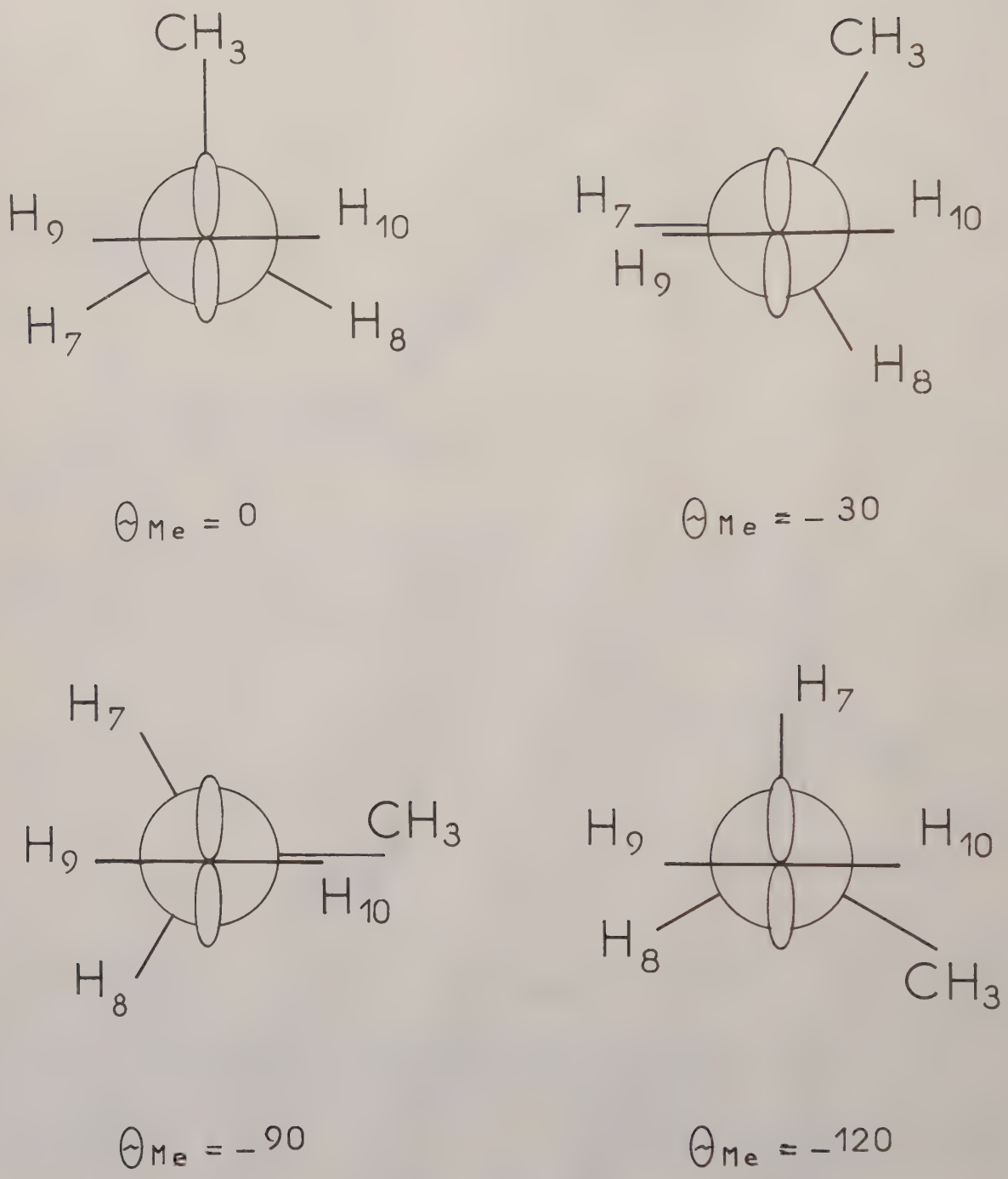
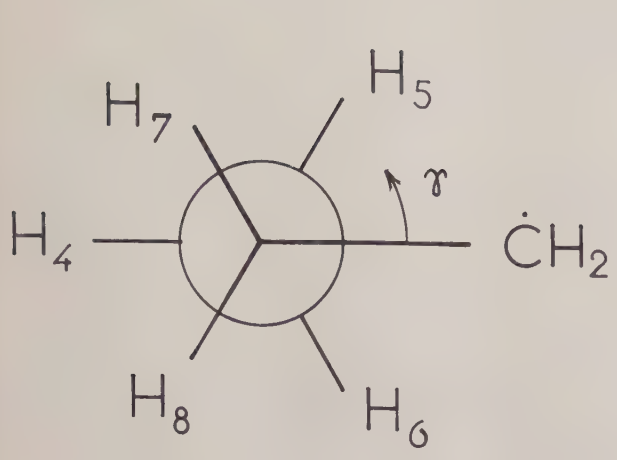
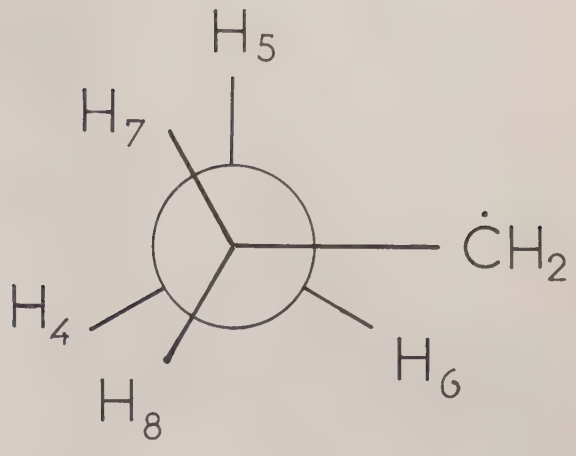


Figure 2

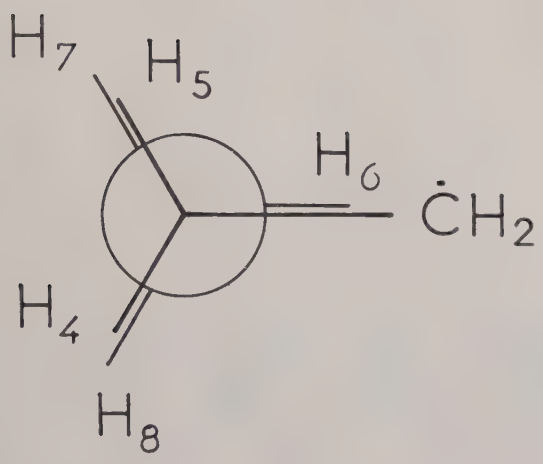
Vues de Newman du radical n-propyle suivant la liaison C_1C_2. L'angle θ est l'angle entre, d'une part la perpendiculaire en C_1 au plan $H_9C_1H_{10}$ et d'autre part le plan passant par les carbones C_1, C_2 et l'atome en β que l'on étudie. Cet angle est compté positivement dans le sens direct.



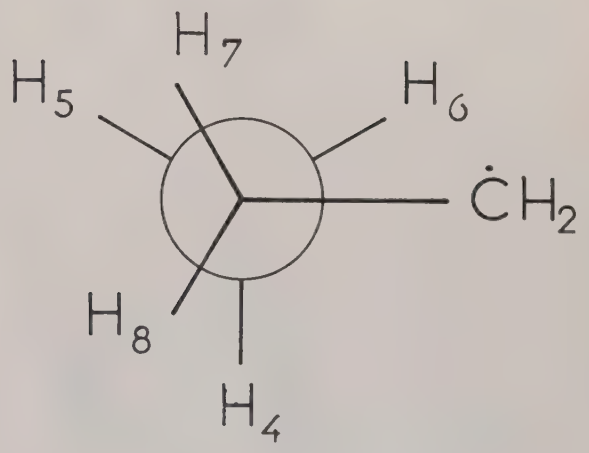
D



G +



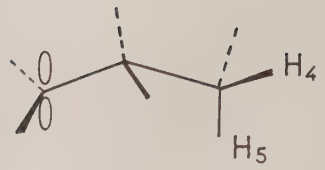
E



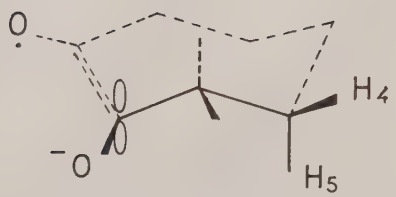
G −

Figure 3

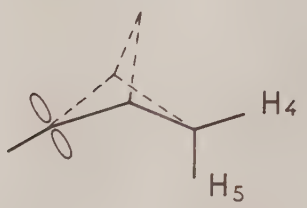
Vues de Newman du radical n-propyle suivant la liaison C_2C_3. L'angle γ est l'angle dièdre entre, d'une part la plan $C_1C_2C_3$ et, d'autre part le plan passant par les carbones C_2, C_3 et l'atome en γ que l'on étudie. Cet angle est compté positivement dans le sens direct.



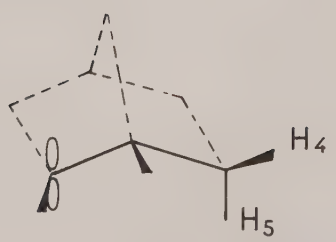
$\Theta_{Me} = -30$, D



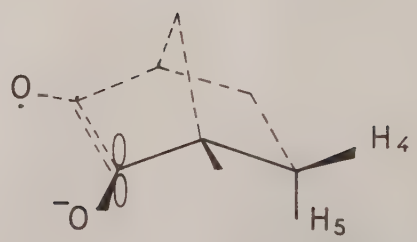
A



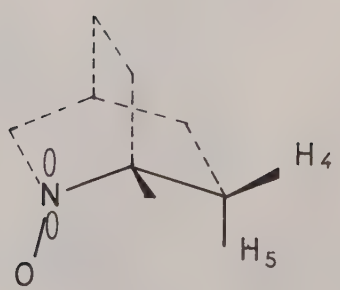
B



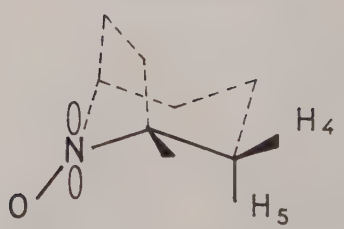
C



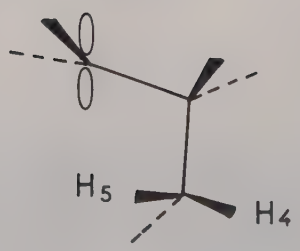
D

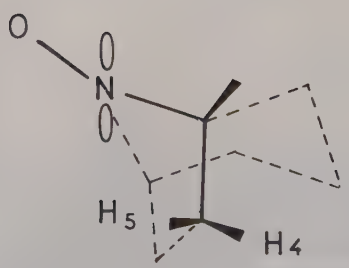


E



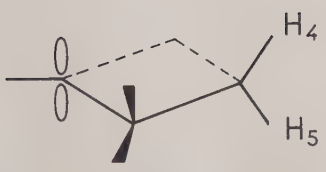
F



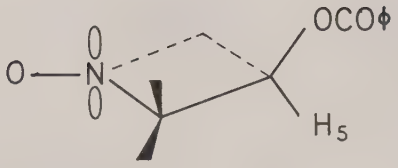


$\Theta_{Me} = -120$, G -

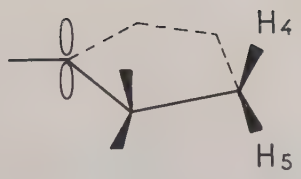
$\Theta_{Me} = -90, E$



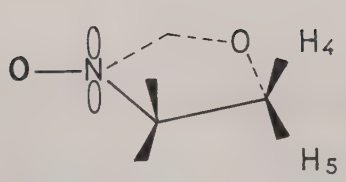
A



B

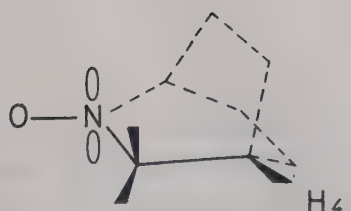


C

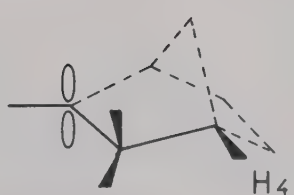


D

$\Theta_{Me} = -90, D$



B



A

III - CALCUL DE L'ENERGIE

Nous avons rassemblé dans le tableau 1, les valeurs de l'énergie électronique totale du radical n-propyle calculée en fonction des paramètres géométriques θ_{Me} et γ à l'aide des méthodes CNDO et PCILO.

L'énergie issue du calcul multiconfigurationnel est dans tous les cas plus basse que l'énergie SCF-CNDO mais les conformations d'énergie maximale ou minimale sont identiques dans les deux calculs : la conformation d'énergie la plus basse est la conformation (θ_{Me} = 0;D) c'est-à-dire la conformation dans laquelle toutes les liaisons sont décalées, tandis que la conformation d'énergie la plus haute est celle dans laquelle toutes les liaisons sont éclipsées (θ_{Me} = -90;E).

La barrière de rotation du groupement radicalaire $\dot{C}H_2$ est comprise entre 0,6 et 1,3 kilocalories suivant la conformation du groupement méthyle, lorsqu'elle est calculée à l'aide de PCILO et comprise entre 1,4 et 1,9 kilocalories lorsqu' elle est calculée à l'aide de CNDO.

La barrière de rotation du groupement méthyle est comprise entre 1,9 et 2,6 kilocalories/mole lorsqu'elle est calculée par PCILO (valeur à rapprocher de la barrière calculée pour l'éthane par la même méthode 2,33 kilocalories/mole [11]) et comprise entre 2,0 et 2,6 kilocalories/mole lorsqu'elle est calculée à l'aide de CNDO. Il apparaît donc que PCILO donne des barrières de rotation comparables à celle que l'on obtient par CNDO pour le groupement CH_3 alors que ces barrières sont nettement inférieures (40 à 50 %) à celles que l'on obtient par CNDO pour le groupement radicalaire.

IV - ECARTS HYPERFINS SUR LES HYDROGENES

Nous avons calculé les écarts hyperfins dûs aux hydrogènes H_β et H_γ, respectivement séparés du centre radicalaire par une et deux liaisons, en utilisant la relation de proportionnalité $a_H = Q.\rho_H$ [12] et en prenant la constante de proportionnalité Q = 539.86 Oe, en usage dans les méthodes CNDO II et INDO [13]. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

Il apparaît que les méthodes PCILO et CNDO II permettent d'obtenir des résultats numériques du même ordre de grandeur : les écarts hyperfins obtenus après perturbation à l'ordre 3 représentent environ 90 % des résultats SCF-CNDO II. Les écarts hyperfins dûs aux hydrogènes H_β et H_γ évoluent de la même façon en PCILO et en CNDO II en fonction des paramètres géométriques θ_{Me} et γ.

a) - Hydrogènes H_β

Les résultats obtenus sont en parfait accord avec une loi du type Heller-Mc Connell [14] en fonction de la géométrie. Cette loi dépend essentiellement de l'angle θ, tandis que le paramètre γ n'introduit que de très légères modifications de l'écart hyperfin. Nous analyserons cette double dépendance dans le paragraphe consacré aux densités de spin. De plus, les résultats numériques sont en bon accord avec la valeur expérimentale 30.33 Oe, de KOCHI et KRUSIC [15] sans permettre de trancher entre une conformation bloquée (θ_{Me} = -90 et méthyle en libre rotation, H_β calculé = 33 Oe) et un équilibre entre deux conformations (θ_{Me} = -120 et θ_{Me} =

-60 et méthyle en libre rotation) équivalentes qui donnent H_β moyen calculé = 27.5 Oe.

b) - Hydrogènes H_γ

Les résultats obtenus par PCILO et CNDO II sont concordants pour l'ensemble des 16 conformations étudiées et les écarts hyperfins aH_γ varient de la même façon en fonction des paramètres θ_{Me} et γ dans les deux modes de calcul. Nous analyserons d'abord les couplages obtenus pour des conformations bloquées, puis pour des conformations semi-bloquées (méthyle en libre rotation).

1 - Conformations bloquées

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, plusieurs conformations présentent une disposition relative des différents atomes et de l'orbitale μ qui est voisine de celle d'un certain nombre de radicaux libres alkylés cycliques ou bicycliques.

- (θ_{Me} = 0;D). Dans cette conformation l'hydrogène H_4 est dans une disposition en W parfait par rapport à l'orbitale μ. L'écart hyperfin calculé est fort et positif (+3.9 Oe) alors que les hydrogènes H_5 et H_6 situés pourtant plus près du carbone radicalaire présentent des écarts hyperfins dix fois plus faibles et négatifs (-0.4 Oe).

- (θ_{Me} = 0;E). L'hydrogène H_6 est ici dans une position anti-W parfaite. L'écart hyperfin calculé est de 0.6 Oe, donc bien plus faible que dans la position en W.

- (θ_{Me} = 0;G+ ou G-). Les conformations gauches sont intermédiaires entre les conformations décalées et éclipsées. L'hydrogène en W est toujours fort et positif (+ 3.0 Oe) l'hydrogène en anti-W est toujours négatif (-0.4 Oe) mais l'écart hyperfin sur l'hydrogène $\gamma = \pm 90°$ a changé de signe (+0.3 Oe).

Dans cette conformation du groupement méthyle θ_{Me} = 0 on s'aperçoit que le couplage calculé dû aux hydrogènes en γ peut atteindre plus de dix fois la valeur de l'écart hyperfin moyen aH_γ mesuré pour ce radical : ± 0.27 Oe [15]. Peu de conformations de ce type sont actuellement connues sur le plan expérimental. A l'heure actuelle on ne connait la valeur d'une constante de couplage de ce type que dans un seul cas : le radical anion de la cyclo heptanedione [16] et elle est grande et positive [26].

- (θ_{Me} =-30;D). Cette conformation est très voisine d'un fragment de radical bicyclique, H_4 et H_5 jouant respectivement le rôle des hydrogènes fortement et faiblement couplés. Les écarts hyperfins calculés dans ce cas sont +2.9 Oe et -0.6 Oe. Ces valeurs théoriques sont tout-à-fait comparables en grandeur et en signe avec les mesures effectuées sur des radicaux libres stables[1]. Elles rendent compte

---

1) Le fait que le radical stable soit du type nitroxyde ne modifie pas le présent développement ainsi que nous l'avons vérifié par ailleurs*

*J. DOUADY, Y. ELLINGER, A. RASSAT et R. SUBRA (à paraître).

des écarts hyperfins de signes opposés observés pour deux hydrogènes portés par un même carbone et concordent avec l'attribution expérimentale des couplages [6]. Parmi les autres conformations étudiées nous citerons encore :

- (θ_{Me} = -90;D ou G+). Dans ce cas l'hydrogène H_4 est dans la position d'un hydrogène en tête de pont d'un dérivé bicyclique. L'écart hyperfin calculé de 0.0 Oe ou -0.1 Oe est cohérent avec les déterminations expérimentales (écart très faible ou nul et de signe inconnu).

- (θ_{Me} = -90;E ou G+). Ces conformations correspondent à un fragment de cyclobutyle ou cyclopentyle. On obtient ici des couplages faibles sur les hydrogènes en γ en accord avec les résultats expérimentaux [10].

2 - Conformations semi-bloquées

Pour chacune des valeurs de l'angle θ, la somme des écarts hyperfins sur les trois hydrogènes H_γ est constante. L'écart hyperfin moyen que l'on peut calculer par PCILO est de -0.13 Oe pour une conformation θ_{Me} = -90° et de 0.15 Oe pour un équilibre entre deux conformations énergétiquement équivalentes (θ_{Me} = -60° et -120°), valeurs qui sont proches du résultat expérimental connu [15] : aH_γ = 0.27 Oe (le signe n'est pas connu).

Cette analyse des écarts hyperfins dans le radical n-propyle, choisi comme composé modèle pour les radicaux monocycliques aussi bien que bicycliques, peut sembler grossière. Elle ne repose en effet que sur la concordance de valeurs calculées et expérimentales et sur une identification des géométries du modèle n-propyle avec les conformations de molécules beaucoup plus complexes. A ce stade de l'exploitation des résultats il n'y a pratiquement aucune différence entre la méthode PCILO et les méthodes SCF qui fournissent un jeu d'écarts hyperfins sans qu'il soit possible de remonter à l'origine des valeurs calculées. La méthode de perturbation utilisée va nous permettre en outre de mettre en évidence chaque contribution à la densité de spin et par la même de montrer la validité du modèle étudié.

V - DENSITES DE SPIN

L'analyse des formules donnant les différentes contributions d'ordre 2 et d'ordre 3 à la densité de spin amène plusieurs remarques préliminaires :

a) - Les diagrammes d'ordre 2 ne dépendent que de i et de μ ainsi que les diagrammes d'ordre 3 V^3T n° 1,7,11,12,15,16,19,20,EPV et V^2TV n° 1,2,5,6,12,14,19-26.

Nous regrouperons l'ensemble de ces contributions sous la dénomination $\rho(i)$, c'est-à-dire

$$\rho(i) = \rho(2) + V^3T\ (i,\mu) + EPV + V^2TV\ (i,\mu) \qquad (1)$$

Les diagrammes d'ordre 3 obtenus à partir de configurations monoexcitées et participant à $\rho(i)$, à savoir V^3T, n° 1,7 et V^2TV n° 1,2,5,6,12 et 14 donnent une contribution totale faible. En effet, les monoexcitations introduisent la quantité F_{ii}^* en numérateur et cet élément de matrice est quasi-nul par construction des liaisons i = CH : ces liaisons sont construites sans polarité, c'est-à-dire avec des coefficients égaux pour chacune des hybrides, ce qui permet de satisfaire

approximativement au théorème de Brillouin pour ces liaisons. Ceci a d'ailleurs pour conséquence l'égalité des produits i(H) i(H) et i*(H) i*(H) d'où l'annihilation des formules V^2TV n° 1,2,5,6.

b) - Les diagrammes d'ordre 3 qui ne dépendent que de i,μ et j seront regroupés sous la dénomination ρ(i,j) soit :

$$\rho(i,j) = V^3T\ (i,\mu,j) + V^2TV\ (i,\mu,j) \qquad (2)$$

avec $V^3T\ (i,\mu,j) = V^3T$ n° 2-6,8-10,13,14,17,18

$V^2TV\ (i,\mu,j) = V^2TV$ n° 3,4,7-11,13,15-18.

Parmi l'ensemble des contributions à ρ(i,j) seuls les diagrammes V^3T n° 4,5,6 et V^2TV n° 9, obtenus à partir de configurations monoexcitées, introduisent en numérateur les produits (i|h|j) (i|h|μ), produits d'interactions entre fonctions liantes. Par construction l'élément (i|h|j) aura une amplitude de variation bien supérieure à celle de (i*|h|j), (i|h|j*) ou (i*|h|j*), en fonction des paramètres angulaires θ et γ. Il en sera de même pour (i|h|μ) par rapport à (i*|h|μ). Au total les produits (i|h|j) (j|h|μ) seront généralement bien plus grands que les produits correspondants, incluant une ou plusieurs fonctions antiliantes, et apporteront la contribution prépondérante à ρ(i,j).

Dans la suite de la discussion nous utiliserons les conventions d'angle représentées sur la figure 4.

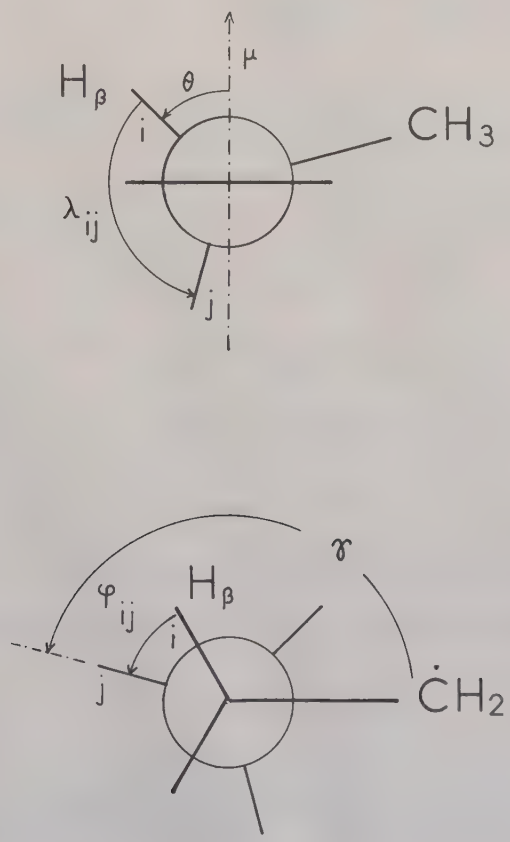


Figure 4

a) - Hydrogènes H_β

Nous donnons dans le tableau 3, la valeur de la densité de spin sur un hydrogène H_β en fonction de l'angle θ (figure 2).

Délocalisation directe à travers l'espace

La quantité ρ(i), définie précédemment, représente 80 à 90% de la densité de spin totale ρ (tableau 4). Sa loi de variation en fonction de θ est du type Heller-Mc Connell [14].

$$\rho(i(\theta)) = \rho(i(\theta=0)).\cos^2\theta \qquad (3)$$

Elle est indépendante de la conformation du groupement méthyle ce qui découle de la forme analytique des contributions à ρ(i). La majeure partie de cette densité de spin (80 à 90 %) provient des quatre contributions à ρ(2) :

$$\rho_1(2) = -2\,\frac{(ii^*)}{D_{ii^*}} \cdot \frac{(i|h|\mu)\ (\mu|h|i^*)}{D_{\mu i^*}}$$

$$\rho_2(2) = -2\,\frac{(ii^*)}{D_{ii^*}} \cdot \frac{(i|h|\mu)\ (\mu|h|i^*)}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}} \qquad (4)$$

$$\rho_3(2) = (i^*i^*) \cdot \frac{(i^*|h|\mu)}{D_{\mu i^*}} \frac{(\mu|h|i^*)}{D_{\mu i^*}}$$

$$\rho_4(2) = (ii) \cdot \frac{(i|h|\mu)}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}} \frac{(\mu|h|i)}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}}$$

Les différences d'énergie représentées par les dénominateurs sont, d'une part toujours négatives, d'autre part indépendantes de θ et de la rotation du groupement méthyle pour une liaison i donnée, par suite de la localisation totale du système. La valeur numérique et le signe de ρ(2), et par extension de ρ(i), dépendent donc du signe et de la valeur numérique des numérateurs.

Pour la liaison $i = C_2\ H_\beta$, on a :

$$(\mu|h|i) = k_{CC}\ (\mu|C_2) + k_{CH}\ (\mu|H_\beta)$$

$$(\mu|h|i^*) = -\ k_{CC}\ (\mu|C_2) + k_{CH}\ (\mu|H_\beta)$$

avec $k_{CC} = -21/\sqrt{2}$ eV et $k_{CH} = -15/\sqrt{2}$ eV, tandis que $(\mu|C_2)$ et $(\mu|H_\beta)$ sont les intégrales de recouvrement entre l'orbitale μ et les hybrides constituant la liaison i. Ces recouvrements sont directement proportionnels à cos θ par suite de la dépendance angulaire des orbitales atomiques de base, ce qui explique la variation en $\cos^2\theta$.

Transmission par relais

La quantité ρ(i,j), définie précédemment, rassemble les contributions provenant de deux interactions couplées ; une interaction directe à travers l'espace

entre μ et i et une interaction en relais par les autres liaisons j de la molécule.

L'interaction directe, de type $(\mu|h|i)$, est proportionnelle à cos θ.

Comme prévu, les interactions en relais qui ne font intervenir que des éléments de matrice entre fonctions liantes, à savoir les contributions $(i|h|j)$ $(j|h|\mu)$, sont prépondérantes et fournissent 80 à 90 % de $\rho(i,j)$. Les liaisons j de la molécule apportent des contributions différentes suivant leur position dans l'édifice moléculaire :

- Les trois liaisons C_1C_2, C_1H_9 et C_1H_{10}, issues d'un centre radicalaire plan, sont orthogonales à μ par construction. Les éléments de matrice $(\mu|h|j)$ et $(\mu|h|j^*)$ sont alors nuls. Elles ne contribuent donc pas à $\rho(i,j)$ puisque l'interaction en relais n'est plus possible.

- Les liaisons C_2C_3 et C_2H_β, issues d'un carbone situé en α du centre radicalaire, amènent une interaction en relais indépendante du groupement méthyle. En effet, l'interaction $(i|h|j)$ entre deux liaisons issues d'un même carbone est alors monocentrique et constante quels que soient θ et γ. Par l'intermédiaire du terme $(j|h|\mu)$, l'interaction de relais est proportionnelle à cos $(\theta i + \lambda i,j)$. Nous avons reporté dans le tableau 4 la somme des contributions dues aux liaisons C_2C_3 et C_2H_β , sous les dénominations $\rho(i, C_2C_3)$ et $\rho(i,C_2H_\beta)$.

- Les liaisons issues du carbone C_3, en β du centre radicalaire, fournissent des interactions en relais qui dépendent de la géométrie globale de la molécule. L'interaction $(i|h|j)$ est proportionnelle au cosinus de l'angle dièdre ϕ (i,j) entre les plans i, $C_\alpha C_\beta$ et $C_\alpha C_\beta$, j tandis que $(j|h|\mu)$ est fonction de la disposition relative de μ et de la liaison j considérée. Nous avons regroupé dans le tableau 4 la somme des contributions dues au groupement méthyle sous la dénomination $\rho(i,Me)$: elles ne représentent que 8 % de la densité de spin totale ρ. La densité de spin totale ρ sur un hydrogène H_β peut maintenant s'écrire ;

$$\rho = \rho(i) + \rho(i,C_2C_3) + \rho(i,C_2H_\beta) + \rho(i,Me)$$

avec $$\rho(i) = \rho(i(\theta=0)) \,.\, \cos^2\theta$$

$$\rho(i,C_2C_3) = A_2.\cos\theta.\cos(\theta+\lambda(i,C_2C_3))$$

$$\rho(i,C_2H_\beta) = A_3.\cos\theta.\cos\,(\theta+\lambda(i,C_2H_\beta))$$

$$\rho(i,Me)=\cos\theta \sum_{j=4}^{6} A_j(\theta,\gamma_{H_j})\,\cos\Phi(i,C_3H_j)$$

et d'une façon plus générale

$$\rho = A\cos^2\theta + B\cos\theta\sin\theta + C\,(\theta,\gamma).\cos\theta \qquad (5)$$

où les quantités A et B ne dépendent que de la géométrie postulée pour les carbones $\dot{C}$ et C_α , tandis que le terme $C(\theta,\gamma)\cos\theta$ représente la perturbation apportée sur la densité de spin totale par le groupement méthyle.

La méthode multiconfigurationnelle totalement localisée nous a permis une analyse détaillée des différentes contributions à la densité de spin sur les hydrogènes H_β . Il apparaît que la majeure partie de ρH_β provient de contributions ne

mettant en jeu que la liaison CH_β considérée, ce qui se traduit par une proportionnalité directe à $\cos^2\theta$. L'influence du reste de la molécule reste faible ce qui explique le succès de la loi de Mc CONNELL pour la détermination de la conformation des radicaux libres à partir des données de la Résonance Paramagnétique Electronique.

b) - Hydrogènes H_γ

Nous nous proposons d'étudier la variation de la densité de spin sur un hydrogène H_γ, aux différents ordres de perturbation, en fonction de la géométrie du radical. Les quatre conformations D,G+, E, et G- fournissent 12 valeurs d'un angle γ qui définit la position d'un hydrogène H_γ du groupement méthyle.

Nous avons porté dans le tableau 5 les densités de spin $\rho(2)$, $\rho(3)$ et ρ en fonction de θ_{Me} et γ et dans le tableau 6 les densités de spin $\rho(i)$, $\rho(i,j)$ et ρ en fonction des mêmes paramètres. Le tableau 7 rassemble les valeurs des interactions $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$ en fonction de θ_{Me} et γ. Les figures 5 à 8 représentent l'évolution de $\rho(i)$, $\rho(i,j)$ et ρ en fonction de γ pour les quatre valeurs de l'angle θ_{Me}.

La valeur $\theta_{Me} = 0$ correspond à une conformation dans laquelle l'orbitale μ et les deux liaisons carbone-carbone sont coplanaires, réalisant ainsi un début d'arrangement en W-parfait.

La valeur $\theta_{Me} = -90$ correspond à une conformation dans laquelle l'orbitale μ est perpendiculaire au plan défini par les deux liaisons carbone-carbone, réalisant ainsi un fragment de géométrie de type monocyclique.

Contrairement à ce que l'on avait pour les hydrogènes H_β, $\rho(i,j)$ représente la majeure partie de la densité de spin $\rho(3)$, la contribution des termes qui ne dépendent que de la liaison C_3H_γ étant très faible (tableaux 5 et 6).

Délocalisation directe à travers l'espace

La densité $\rho(i)$ ne fait intervenir que le recouvrement direct entre l'orbitale μ, qui contient l'électron non-apparié dans la fonction d'ordre zéro totalement localisée, et les hybrides constituant la liaison $i(C_3H_\gamma)$ étudiée. Son signe sera celui de $\rho(2)$ dont la contribution est prépondérante. Les équations 4 qui donnent l'expression générale de la densité de spin au second ordre de perturbation montrent que le signe de $\rho(2)$ dépend de celui du produit $(\mu|h|i)\ (\mu|h|i^*)$. En effet, on a

$$\rho(2) = \rho_1(2) + \rho_2(2) + \rho_3(2) + \rho_4(2)$$

$\rho_1(2) + \rho_2(2)$ est du signe opposé à $(\mu|h|i)\ (\mu|h|i^*)$

$\rho_3(2) + \rho_4(2)$ est toujours positif

donc lorsque $(\mu|h|i)\ (\mu|h|i^*)$ est négatif, le signe de $\rho(2)$ est positif ; lorsque $(\mu|h|i)\ (\mu|h|i^*)$ est positif, le signe de $\rho(2)$ est celui de la quantité $|\rho_3(2) + \rho_4(2)| - |\rho_1(2) + \rho_2(2)|$.

Un exemple du cas particulier ou $\rho(2)$ est négatif apparaît dans les tableaux 5, 6, 7 pour les densités de spin $\rho(2)$ et $\rho(i)$ calculées sur les hydrogènes H_γ ($\theta_{Me} = -30$, $\gamma = -90°$ et $-120°$).

Nous avons reproduit sur les figures 9 à 12 la variation des éléments de matrice $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$ en fonction de γ pour les quatre positions étudiées du groupement méthyle. On remarque que dans tous les cas, l'intervalle dans lequel $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$ sont de même signe est très restreint ce qui explique le fait que $\rho(i)$ soit presque toujours positive.

Nous analyserons successivement deux conformations particulières du radical n-propyle, à savoir les conformations $\theta_{Me} = 0$ et $\theta_{Me} = -90°$.

Cas $\theta_{Me} = 0$ (figures 5 et 9)

Les quantités $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$ évoluent en sens inverse en fonction de γ et comme nous l'avions énoncé précédemment $(\mu|h|i)$ présente des variations plus importantes que $(\mu|h|i^*)$. La contribution principale à $\rho(i)$ provient donc du terme en $(\mu|h|i)^2$.

La densité de spin résultante $\rho(i)$ est alors maximale lorsque $\gamma = 0$. C'est la conformation anti W parfaite, dans laquelle l'interaction $(\mu|h|i)$ est maximale, c'est-à-dire : recouvrement direct maximal entre l'orbitale μ et les hybrides qui constituent la liaison i.

La densité de spin $\rho(i)$ passe par un minimum au voisinage de $\gamma \simeq \pm 110°$. C'est une conformation pour laquelle $(\mu|h|i) \simeq (\mu|h|i^*)$. Ce minimum est compris entre $\gamma = \pm 120°$ et $\gamma = \pm 90°$ positions où s'annulent respectivement $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$ (figure 9).

Dans la position en W parfait ($\gamma = \pm 180°$) la densité de spin $\rho(i)$ présente un second maximum, très inférieur au premier cependant.

Par conséquent si l'on se limite aux contributions provenant de la seule liaison CH_γ considérée on obtient une densité de spin $\rho(i)$ beaucoup plus grande sur un hydrogène H_γ en position anti-W que sur un hydrogène en position W. Ce résultat est contradictoire avec les valeurs que l'on peut déduire des données de la résonance magnétique nucléaire et électronique des radicaux libres ; il ne reproduit pas non plus le comportement des densités de spin calculées par les méthodes SCF. On ne peut donc pas se limiter au second ordre de perturbation dans le calcul des densités de spin à partir d'une fonction d'ordre zéro construite sur des orbitales de liaison totalement localisées.

Cas $\theta_{Me} = -90°$ (figures 7 et 11).

On voit sur la figure 11 que $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$ sont toujours de signe opposé et que le maximum de $(\mu|h|i)$ est le double de celui de $(\mu|h|i^*)$ en valeur absolue. La densité de spin $\rho(i)$ se comporte comme $(\mu|h|i)^2 + (\mu|h|i^*)^2$. Elle est maximale pour $\gamma \simeq 100°$ c'est-à-dire lorsque l'orbitale μ et la liaison i sont approximativement parallèles. Elle est minimale pour $\gamma = 0, \pm 180°$ lorsque la liaison i se trouve dans le plan nodal de l'orbital μ.

Transmission par relais

Comme pour les hydrogènes H_β , les interactions de relais n'impliquant que des fonctions liantes sont prépondérantes et donnent 80° à 100 % de $\rho(i,j)$. Elles ont pour formule :

$$\rho_4(3) = 2\,\frac{ii^*}{D_{ii^*}}\,\frac{(\mu|h|i^*)}{D_{\mu i^*}}\sum_{j\neq i,\mu}\frac{(i|h|j)\ (j|h|\mu)}{D_{ji^*}}$$

$V^3T \quad \rho_5(3) = 2\,\frac{ii^*}{D_{ii^*}}\,(\mu|h|i^*)\sum_{j\neq i,\mu}\frac{(i|h|j)\ (j|h|\mu)}{D_{ji^*}\ D_{\bar{j}\bar{\mu}}}$ (6)

$$\rho_6(3) = 2\,\frac{ii^*}{D_{ii^*}}\,\frac{(\mu|h|i^*)}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}}\sum_{j\neq i,\mu}\frac{(i|h|j)\ (j|h|\mu)}{D_{\bar{j}\bar{\mu}}}$$

$V^2TV \quad \rho_9(3) = -\,\frac{ii}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}}\,\frac{(\mu|h|i)}{D_{\bar{i}\bar{\mu}}}\sum_{j\neq i,\mu}\frac{(i|h|j)\ (j|h|\mu)}{D_{\bar{j}\bar{\mu}}}$

Les différences d'énergie représentées par les dénominateurs D_{ii^*}, $D_{\mu i^*}$, $D_{\bar{i}\bar{\mu}}$, D_{ji^*} et $D_{\bar{j}\bar{\mu}}$ sont toutes négatives. Le dénominateur D_{ii^*} est constant tandis que les autres sont indépendants de l'angle θ et varient très peu (5 à 10 %) en fonction de γ. En outre, dans ce calcul, du fait de l'absence de polarité de la liaison CH, les produits i(H) i(H) et i(H) i*(H) sont égaux ; ils sont constants et positifs.

On peut déjà en déduire que les quantités $\rho_4(3)$, $\rho_5(3)$ et $\rho_6(3)$ sont toujours de même signe et s'ajoutent. La grandeur et le signe de la somme $\rho_4(3) + \rho_5(3) + \rho_6(3) + \rho_9(3)$ qui déterminent ceux de $\rho(i,j)$ dépendent donc uniquement des produits $(\mu|h|i)\ (i|h|j)\ (j|h|\mu)$ et $(\mu|h|i^*)\ (i|h|j)\ (j|h|\mu)$.

Le système étant totalement localisé, nous allons étudier le rôle de chacune des liaisons $j \neq i$ du radical, compte tenu de leur position dans l'édifice moléculaire, dans l'interaction de relais $(i|h|j)\ (j|h|\mu)$:

- Les trois liaisons portées par le carbone radicalaire n'interagissent pas avec μ. En effet, $(j|h|\mu) = 0$ car les trois liaisons sont situées dans le plan nodal de l'orbitale μ.

- Seules interviennent les trois liaisons C_2C_3, C_2H_β et C_2H_β, portées par le carbone C_2, en α du centre radicalaire, et les deux liaisons $C_3H_{\gamma\neq i}$, portées par le carbone en β. Les interactions $(j|h|\mu)$ les plus grandes sont dues aux trois liaisons portées par le carbone en α. Elles varient comme $\cos\theta_j$, où θ_j est l'angle dièdre qui définit la position de la liaison j par rapport à l'orbitale (figure 2). L'interaction prépondérante provient de la liaison carbone-carbone C_2C_3. Elle est maximale pour $\theta_{Me} = 0$ (C_2C_3 éclipse μ) et nulle pour $\theta_{Me} = -90$ (C_2C_3 est dans le plan nodal de μ). Les interactions $(i|h|j)$ les plus grandes sont des interactions géminales entre les liaisons portées par le même carbone que la liaison $i = C_3H_\gamma$ considérée. Elles sont entièrement déterminées par la configuration du carbone C_3 et en particulier, elles sont indépendantes de la rotation du groupement méthyle (paramètre angulaire γ) et de la rotation du groupement méthylénique (paramètre angulaire θ). L'interaction prépondérante provient de la liaison carbone-carbone C_2C_3.

Elle est négative, quelle que soit la position de la liaison C_3H_γ, le signe résultant de l'hybridation du carbone C_3. Cette interaction est supérieure à celles des deux autres liaisons CH portées par le même carbone. En effet, une liaison C-C intéragit plus fortement qu'une liaison CH, à cause de la valeur plus basse des paramètres β_{cc} et de la valeur plus grande des recouvrements. Il en résulte que

la liaison j = C_2C_3 joue un rôle déterminant dans le calcul du produit $(i|h|j)$ $(j|h|\mu)$ par sa nature et par sa position, donc dans le calcul de $\rho(i,j)$. C'est en effet, ce que permet de constater l'analyse détaillée des résultats (tableaux 8 et 9).

Le produit $(i|h|C_2C_3)$ $(C_2C_3|h|\mu)$ étant fixé en grandeur et en signe par la position du groupement méthyle, $\rho(i,j)$ ne dépend plus que des valeurs prises par $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$. Ces interactions directes à travers l'espace dépendent de la disposition relative de la liaison i et de l'orbitale μ. Nous devons donc maintenant envisager les différents cas possibles selon la valeur de l'angle θ_{Me}.

Cas $\theta_{Me} = 0$ (figures 5 et 9)

L'interaction de relais $(i|h|C_2C_3)$ $(C_2C_3|h|\mu)$ est maximale. On déduit facilement des formules 6 que $\rho(i,j)$ est maximal lorsque les contributions 4, 5, 6 et 9 sont de même signe et maximales.

Les contributions sont de même signe à condition que $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$ soient de signe opposé, ce qui a lieu partout, à l'exclusion des zones $120° \leqslant |\gamma| \leqslant 90°$.

Cette condition étant réalisée, ces contributions peuvent être positives ou négatives :

- $\rho(i,j)$ est positif si $(\mu|h|i)$ $(i|h|j)$ $(j|h|\mu)$ est positif, ce qui impose $(\mu|h|i)$ et $(i|h|j)$ $(j|h|\mu)$ de même signe. C'est ce qui a lieu pour la position $\gamma = \pm 180°$. La densité $\rho(i,j)$ est alors positive et grande. Elle renforce la densité $\rho(i)$ positive, ce qui conduit à une forte densité de spin résultante ρ sur l'hydrogène H_γ. Cette conformation correspond à une disposition en W parfait.

- $\rho(i,j)$ est négatif, si $(\mu|h|i)$ et $(i|h|j)$ $(j|h|\mu)$ sont de signe opposé. C'est ce qui a lieu pour la position $\gamma = 0$. La densité $\rho(i,j)$ est négative et grande. Elle se retranche de la densité $\rho(i)$ positive, ce qui conduit à une densité de spin résultante ρ, sur l'hydrogène H_γ , très faible. Cette conformation correspond à une disposition anti-W parfait.

Cas $\theta_{Me} = -90°$ (figures 7 et 11)

L'interaction de relais $(i|h|C_2C_3)$ $(C_2C_3|h|\mu)$ est nulle, ce qui explique la faiblesse des densités de spin calculées, même pour une conformation dans laquelle la liaison i et l'orbitale μ sont en interaction maximale ($\gamma = \pm 90°$). C'est malgré tout cette dernière conformation qui donne la densité de spin maximale sur un hydrogène en γ ainsi que le montrent la figure 7 et les tableaux 5 et 6. Ceci permet de comprendre les faibles écarts expérimentaux mesurés pour les hydrogènes H_γ dans les radicaux cyclopentyle ou cyclobutyle si l'on admet que ce type de conformation est assimilable a un fragment de ces radicaux supposés plans au niveau de centre radicalaire.

Cas $\theta_{Me} = -30$ (figures 6 et 10)

Cette conformation correspond à l'arrangement de liaisons que l'on rencontre dans les molécules bicycliques. Ainsi qu'on peut le voir sur les figures 6 et 10, les interactions $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$, les densités de spin $\rho(i)$, $\rho(i,j)$ et la densité résultante ρ varient en fonction de l'angle γ d'une façon très semblable au

cas θ_{Me} = 0°. L'amplitude des variations est cependant plus faible ce qui provient essentiellement de la variation en cos θ du terme $(C_2C_3|h|\mu)$. L'analyse que nous avons faite dans le cas idéal θ_{Me} = 0 est transposable directement au cas des structures de type bicycliques ce qui permet de mieux comprendre les résultats expérimentaux relatifs à cette classe de composés.

Cas θ_{Me} = -120 (figures 8 et 12)

Cette conformation correspond à l'arrangement des liaisons que l'on rencontre dans le radical cyclohexyle en supposant le centre radicalaire plan, ce qui est encore sujet de controverse [17]. L'évolution des interactions $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$, des densités de spin $\rho(i)$ et $\rho(i,j)$ et de la densité de spin résultante ρ est cette fois ci très semblable au cas θ_{Me} = -90. Les densités de spin sur les hydrogènes en γ sont donc faibles.

Nous pouvons maintenant dégager les caractéristiques essentielles des couplages en γ. Le couplage en W sur un hydrogène séparé du centre radicalaire par trois liaisons est dû à un renforcement notable de la densité de spin de délocalisation $\rho(i)$ par la densité de spin $\rho(i,j)$ due aux interactions de relais provenant des autres liaisons de la molécule.

La densité $\rho(i,j)$ est maximale et de même signe que $\rho(i)$ lorsque les conditions suivantes sont simultanément remplies.

- Les interactions $(\mu|h|i)$ et $(\mu|h|i^*)$ sont de signe opposé et non-nulles.

- Il existe une interaction de relais maximale entre l'orbitale μ et une liaison j reliant le carbone en α du centre radicalaire au carbone portant la liaison i étudiée.

- Les interactions directes $(\mu|h|i)$ et de relais $(i|h|j)$ $(j|h|\mu)$ sont de même signe.

VI - CONCLUSION

Cette étude du radical n- propyle envisagé dans seize conformations différentes se révèle intéressante d'un double point de vue.

D'abord elle confirme la validité du choix de ce radical comme modèle de différents radicaux plus complexes. En effet l'ensemble des conformations, étudiées en géométrie bloquée ou semi-bloquée, reproduit la plupart des structures de radicaux hydrocarbonés à centre radicalaire plan. Les écarts hyperfins que l'on obtient sont en bon accord avec les valeurs expérimentales connues. Il en résulte en première conclusion que le "phénomène des forts couplages à longue distance" n'est pas spécifique des dérivés à structure bicyclique, mais dépend uniquement d'une disposition géométrique bien particulière entre l'orbitale μ contenant l'électron non apparié et les trois liaisons qui la relient à l'hydrogène H_γ considéré. Ce résultat a d'ailleurs été confirmé récemment sur un dérivé de la cycloheptanedione [17].

De plus ce travail souligne le progrès apporté aux méthodes de calcul de chimie théorique par l'introduction de traitements de perturbation utilisant un modèle de liaisons chimiques localisées [18][19]. Cette description permet d'une part d'améliorer les temps de calcul par un facteur cent par rapport aux méthodes

self-consistantes traditionnelles (CNDO), d'autre part de développer une analyse mathématique sous forme analytique des différentes densités de spin calculées.

En effet, si l'on appelle i la liaison portant l'hydrogène que l'on veut étudier, il est possible de décomposer la densité de spin sur cet atome en deux termes. Le premier terme, désigné par $\rho(i)$, est un terme de délocalisation directe à travers l'espace. Il met uniquement en jeu des interactions entre l'orbitale μ et la liaison i sous forme de simples produits représentant chacun une interaction entre μ et i ou i*. Le deuxième, désigné par $\rho(i,j)$ est un terme représentant la transmission de la densité de spin de μ vers i au moyen d'un relais assuré par les différentes liaisons j de la molécule. Il met en oeuvre des triples produits d'interactions entre μ , i et j ainsi que les antiliantes correspondantes.

Pour les hydrogènes H_β, le terme de délocalisation $\rho(i)$ représente 80 à 90 % de la densité de spin totale ρ et varie en $\cos^2\theta$ tandis que le terme de relais $\rho(i,j)$ varie en $\cos\theta$. Ceci nous a permis de proposer pour ces hydrogènes une loi de variation du type

$$\rho_{H_\beta} = B_2 \cos^2\theta + (B_3 \sin\theta + C(\theta,\gamma)) \cos\theta$$

dans laquelle le terme $(B_3\cos\theta + C(\theta,\gamma))\cos\theta$ traduit l'influence des liaisons j différentes de i et ne représente que 10 % de ρ_{H_β}. Ceci explique le succès de la relation en $\cos^2\theta$ proposée par Mc CONNELL pour l'étude conformationnelle de radicaux libres.

Pour les hydrogènes H_γ délocalisation et transmission par relais sont du même ordre de grandeur, mais leurs signes et amplitudes respectifs dépendent étroitement de la géométrie. La densité résultante sera positive et grande lorsque les densités de spin $\rho(i)$ et $\rho(i,j)$ seront elles-mêmes positives et grandes.

Nous avons établi que la densité de spin $\rho(i)$, était, sauf cas exceptionnel toujours positive et que la densité de spin $\rho(i,j)$ n'existait que s'il y avait un "relais" pour l'assurer, en l'occurence une interaction non nulle de type $\langle i|h|j\rangle \langle j|h|\mu\rangle$. Parmi l'ensemble des liaisons j, la liaison $j = C_2C_3$ s'est avérée essentielle : c'est d'elle que dépendent l'existence et la valeur du relais $\langle i|h|j\rangle \langle j|h|\mu\rangle$. Le "relais" assuré par la liaison j est grand si le terme $\langle j|h|\mu\rangle$ est grand donc si j et μ sont coplanaires ou presque. Cette condition étant réalisée, le signe de $\rho(i,j)$ dépend du signe relatif des interactions directes $\langle i|h|\mu\rangle$ et de relais $\langle u|h|j\rangle \langle j|h|\mu\rangle$. C'est ainsi que $\rho(i,j)$ est positif si $\langle i|h|\mu\rangle$ et $\langle i|h|j\rangle \langle j|h|\mu\rangle$ sont de même signe ; les contributions $\rho(i)$ et $\rho(i,j)$ s'ajoutent alors, d'où une résultante positive et grande. Par contre $\rho(i,j)$ est négatif si $\langle i|h|\mu\rangle$ et $\langle i|h|j\rangle \langle j|h|\mu\rangle$ sont de signe opposé ; les contributions $\rho(i)$ et $\rho(i,j)$ se retranchent d'où une résultante faible et de signe indéterminé.

En résumé, le fort couplage à longue distance sur les hydrogènes H_γ résulte de la superposition de deux effets de même signe.

Il nous paraît important d'insister sur le fait que la disposition en W est une disposition favorable, mais pas forcément suffisante. En effet, tout ceci peut se ramener à des interactions entre l'orbitale μ et la liaison i par l'intermédiaire du relais j et il suffirait de modifier soit l'hybridation de μ (longueurs, polarités, angles) pour que les signes relatifs de $\langle\mu|h|i\rangle$ et $\langle i|h|j\rangle\langle j|h|\mu\rangle$ changent, détruisant ainsi l'effet additif.

Enfin, remarquons que ce résultat éclaire les conclusions déroutantes que

nous présentions à l'issue de l'étude faite en orbitales délocalisées ; la présence d'une interaction directe à travers l'espace s'avérait nécessaire mais ne permettait pas d'expliquer à elle seule le couplage. Cette interaction qui apparaît ici sous la forme d'éléments $\langle i|h|\mu\rangle$ ou $\langle i^*|h|\mu\rangle$ doit nécessairement être associée à un relais par les liaisons j pour qu'il y ait couplage. On pourrait objecter que les résultats précédents sont assez heureux si l'on tient compte du caractère semi-empirique des paramètres utilisés dans le formalisme PCILO, qui est le même que CNDO. Mais nous verrons qu'ils se retrouvent dans les calculs non-empiriques des chapitres suivants, pourvu qu'on localise les orbitales moléculaires contenues dans la fonction d'onde totale du système, afin d'en permettre l'analyse en termes chimiques.

Tableau 1

Energie et conformation du radical n-propyle (kcal).

		CNDO II	PCILO
$\theta_{Me} = 0°$	D	- 16 648.398	- 16 699.103
	G^+	- 16 647.366	- 16 698.141
	E	- 16 646.339	- 16 697.186
	G^-	- 16 647.362	- 16 698.141
$\theta_{Me} = -30°$	D	- 16 648.095	- 16 698.946
	G^+	- 16 647.014	- 16 697.858
	E	- 16 645.960	- 16 696.905
	G^-	- 16 647.037	- 16 697.989
$\theta_{Me} = -90°$	D	- 16 646.978	- 16 698.506
	G^+	- 16 645.694	- 16 697.205
	E	- 16 644.381	- 16 695.881
	G^-	- 16 645.690	- 16 697.205
$\theta_{Me} = -120°$	D	- 16 647.387	- 16 698.648
	G^+	- 16 646.242	- 16 697.552
	E	- 16 644.991	- 16 696.259
	G^-	- 16 646.147	- 16 697.363

Tableau 2

Ecarts hyperfins calculés (Oe) et conformations.*

		CNDO II					PCILO					
		H_7	H_8	H_4	H_5	H_6	H_7	H_8	H_4	H_5	H_6
θ_{Me} = 0	D	12.6	12.6	4.6	-0.2	-0.2	11.3	11.3	3.9	-0.4	-0.4
	G^+	11.5	12.7	3.8	-0.1	0.6	10.8	11.5	3.0	-0.4	0.3
	E	11.6	11.6	1.7	1.7	0.9	10.9	10.9	1.1	1.1	0.6
	G^-	12.7	11.5	-0.1	3.8	0.6	11.5	10.8	-0.4	3.0	0.3
θ_{Me} =-30	D	-0.2	38.4	3.3	-1.0	0.0	0.0	33.1	2.9	-0.6	-0.1
	G^+	-0.2	39.4	2.1	-0.6	0.8	0.0	33.6	2.6	-0.8	0.3
	E	-0.2	37.7	0.4	1.2	0.5	0.0	32.9	1.3	0.2	0.4
	G^-	-0.2	36.8	-0.4	3.1	-0.3	0.0	32.4	0.1	1.9	0.1
θ_{Me} =-90	D	39.2	39.2	-0.3	-1.3	-1.3	32.3	32.3	0.0	-0.2	-0.2
	G^+	39.4	40.7	-0.6	-1.8	-0.8	32.4	32.9	-0.1	-0.2	-0.1
	E	40.9	40.9	-1.5	-1.5	-0.5	33.0	33.0	-0.2	-0.2	0.0
	G^-	40.7	39.4	-1.8	-0.6	-0.8	32.9	32.4	-0.2	-0.1	-0.1
θ_{Me}=-120	D	52.1	12.8	0.9	-0.5	-1.6	43.6	10.5	1.0 (±180)	0.0 (60)	-0.5 (-60)
	G^+	51.1	13.4	0.9	-1.2	-1.0	43.2	10.7	0.3 (-150)	0.2 (90)	-0.1 (-30)
	E	52.8	14.1	-0.3	-1.1	-0.2	43.9	11.0	-0.5 (-120)	0.7 (120)	0.1 (0)
	G^-	53.8	13.4	-1.5	-0.1	0.0	44.3	10.8	-0.8 (- 90)	1.0 (150)	0.2 (30)

* On a porté entre parenthèses la valeur de γ correspondant à chaque hydrogène.

Tableau 3

Densités de spin PCILO sur les hydrogènes en β aux différents ordres de perturbation. Les valeurs portées dans le tableau représentent $10^5 \times \rho$; le rapport $\rho(\theta)/\rho(\theta=0)$, calculé aux différents ordres de perturbation est donné entre parenthèses.

θ		0	30	60	90	120	150	180
D	$\rho^{(2)}$	5630	4252	1437	0	1378	4193	5630
		(1.0)	(0.75)	(0.26)	0	(0.25)	(0.74)	
	$\rho^{(3)}$	2443	1723	500	0	719	1941	2443
		(1.0)	(0.70)	(0.20)		(0.29)	(0.79)	
	ρ	8073	5975	1937	0	2097	6134	8073
		(1.0)	(0.74)	(0.24)		(0.26)	(0.76)	
G^+	$\rho^{(2)}$	5630	4252	1437	0	1378	4193	5630
		(1.0)	(0.75)	(0.26)		(0.25)	(0.74)	
	$\rho^{(3)}$	2373	1748	561	0	624	1812	2373
		(1.0)	(0.74)	(0.24)		(0.26)	(0.76)	
	ρ	8003	6000	1998	0	2003	6005	8003
		(1.0)	(0.75)	(0.25)		(0.25)	(0.75)	
E	$\rho^{(2)}$	5630	4251	1437	0	1378	4193	5630
		(1.0)	(0.75)	(0.26)		(0.25)	(0.74)	
	$\rho^{(3)}$	2510	1862	606	0	648	1904	2510
		(1.0)	(0.75)	(0.24)		(0.26)	(0.76)	
	ρ	8140	6113	2043	0	2027	6097	8140
		(1.0)	(0.75)	(0.25)		(0.25)	(0.75)	
G^-	$\rho^{(2)}$	5630	4251	1437	0	1378	4193	5630
		(1.0)	(0.75)	(0.26)		(0.25)	(0.74)	
	$\rho^{(3)}$	2578	1834	544	0	743	2034	2578
		(1.0)	(0.71)	(0.21)		(0.29)	(0.79)	
	ρ	8208	6085	1980	0	2121	6226	8208
		(1.0)	(0.74)	(0.24)		(0.26)	(0.76)	

Tableau 4

Contributions à la densité de spin sur un hydrogène en β pour la conformation décalée (D) du groupement méthyle. Entre parenthèses le rapport $\rho(\theta)/\rho(\theta=0)$.

θ	0	30	60	90	120	150
ρ(2)	5630	4252	1437	0	1378	4193
	(1.0)	(0.755)	(0.255)		(0.245)	(0.745)
ρ(i)	6638	5036	1700	0	1632	4966
	(1.0)	(0.755)	(0.255)		(0.245)	(0.745)
ρ(i,j)	1405	939	237	0	465	1168
ρ(3)-ρ(i,j)	1038	784	263	0	254	773
ρ	8073	5975	1937	0	2097	6134
ρ(i,j)/ρ	0.17	0.15	0.12	0	0.22	0.19
$\rho(i,C_2H_\beta)$	806	1208	809	0	-393	0
$\rho(i,C_2C_3)$	937	0	-474	0	926	1400
ρ(i,Me)	700	515	166	0	186	541
ρ(i,Me)/ρ	0.08	0.08	0.08	0	0.08	0.08

Tableau 5

Densités de spin PCILO sur les hydrogènes en γ aux différents ordres de perturbation. Les valeurs portées dans le tableau représentent $10^5 \times \rho$.

angle	θ_{Me} = 0			θ_{Me} = -30			θ_{Me} = -90			θ_{Me} = -120		
γ	ρ(2)	ρ(3)	ρ	ρ(2)	ρ(3)	ρ	ρ(2)	ρ(3)	ρ	ρ(2)	ρ(3)	ρ
-180	223	499	722	168	374	542	0	0	0	56	125	181
-150	145	420	565	169	318	487	26	-43	-17	2	59	61
-120	13	190	203	64	186	250	76	-116	-40	25	-113	-88
- 90	25	-100	-75	-6	27	21	97	-139	-42	127	-265	-139
- 60	234	-310	-76	86	-106	-20	63	-94	-32	210	-298	-87
- 30	459	-405	54	276	-214	62	14	-28	-14	197	-219	-22
0	534	-430	104	400	-322	78	0	0	0	133	-107	26
30	459	-405	54	419	-407	12	14	-28	-14	54	-26	28
60	234	-310	-76	296	-406	-109	63	-94	-32	0	2	2
90	25	-100	-75	91	-246	-155	97	-139	-42	31	7	38
120	13	190	203	-6	40	34	76	-116	-40	95	33	128
150	145	420	565	61	291	352	26	-43	-17	109	87	196
180	223	499	722	168	374	542	0	0	0	56	125	181

Tableau 6

Contributions à la densité de spin sur les hydrogènes en γ. Les valeurs portées dans le tableau représentent $10^5 \times \rho$.

angle γ	θ_{Me} = 0			θ_{Me} = -30			θ_{Me} = -90			θ_{Me} = -120		
	ρ(i)	ρ(i,j)	ρ	ρ(i)	ρ(i,j)	ρ	ρ(i)	ρ(i,j)	ρ	ρ(i)	ρ(ij)	ρ
- 180	257	465	722	195	347	542	0	0	0	61	120	181
- 150	169	396	565	196	291	487	29	-46	-17	2	59	61
- 120	13	190	203	73	177	250	88	-128	-40	27	-115	-88
- 90	28	-103	-75	-6	27	21	111	-153	-42	144	-283	-139
- 60	272	-348	-76	99	-119	-20	69	-101	-32	244	-331	-87
- 30	524	-470	54	318	-256	62	17	-31	-14	224	-246	-22
0	610	-506	104	454	-376	78	0	0	0	152	-126	26
30	524	-470	54	479	-467	12	17	-31	-14	61	-33	28
60	272	-348	-76	342	-451	-109	69	-101	-32	0	2	2
90	28	-103	-75	106	-261	-155	111	-153	-42	33	5	38
120	13	190	203	-6	40	34	88	-128	-40	109	19	128
150	169	396	565	70	282	352	29	-46	-17	125	71	196
180	257	465	722	195	347	542	0	0	0	61	120	181

Tableau 7

Evolution des éléments de matrice (μ|h|i) et (μ|h|i*) en fonction de l'angle γ dans les différentes positions du groupement méthyle. Les valeurs sont données en eV.

angle γ	θ_{Me} = 0		θ_{Me} = -30		θ_{Me} = -90		θ_{Me} = -120	
	(μ|h|i)	(μ|h|i*)	(μ|h|i)	(μ|h|i*)	(μ|h|i)	(μ|h|i*)	(μ|h|i)	(μ|h|i*)
- 180	-0.43000	0.56760	-0.37238	0.49572	0.0	0.0	-0.21501	0.28374
- 150	-0.32085	0.48175	-0.37767	0.48936	0.19962	-0.14409	-0.01245	0.11607
- 120	-0.01090	0.25890	-0.19244	0.33901	0.36596	-0.22933	0.31147	-0.06911
- 90	0.45639	-0.00153	0.15808	0.10532	0.47432	-0.21303	0.63897	-0.18529
- 60	1.02100	-0.16470	0.63833	-0.09100	0.49170	-0.10359	0.93631	-0.17209
- 30	1.55480	-0.16379	0.17510	-0.14141	0.34282	-0.00083	1.07430	-0.08256
0	1.79250	-0.12035	1.55230	-0.10485	0.0	0.0	0.89624	-0.06050
30	1.55480	-0.16379	1.51790	-0.14224	-0.34281	0.00083	0.48052	-0.08107
60	1.02090	-0.16470	1.13000	-0.19442	-0.49172	0.10359	0.08461	0.00739
90	0.45640	-0.00153	1.63241	-0.10788	-0.47432	0.21303	-0.18257	0.18376
120	-0.01090	-0.25890	-0.17353	0.10951	-0.36595	0.22933	-0.32238	0.32818
150	-0.32082	0.48175	-0.17803	0.34527	-0.19961	0.14409	-0.33328	0.36568
180	-0.43000	0.56760	-0.37238	0.49572	-0.0	0.0	-0.21501	0.28374

Tableau 8

Détail des contributions à $\rho(i,j)$ pour $\theta_{Me} = 0$ exprimées en $10^5 \times \rho$.

γ_i	j	$\rho_4(3)$	$\rho_5(3)$	$\rho_6(3)$	$\rho_9(3)$
± 180° W	C_2C_3	117	97	108	67
	C_2H_7	-21	-20	-24	-15
	C_2H_8	-21	-20	-24	-15
	C_3H_5	35	30	29	18
	C_3H_6	35	30	29	18
	Total partiel	145	117	118	73
	Total	145	117	118	73
anti-W 0°	C_2C_3	-26	-21	-24	-306
	C_2H_7	-1	-1	-1	-18
	C_2H_8	-1	-1	-1	-18
	C_3H_4				
	C_3H_5				
	Total partiel	-28	-23	-26	-342
	Total	-29	-23	-27	-343

Tableau 9

Détails des contributions à $\rho(i,j)$ pour $\theta_{Me} = -90$ exprimées en $10^5 \times \rho$.

γ_i	j	$\rho_4(3)$	$\rho_5(3)$	$\rho_6(3)$	$\rho_9(3)$
± 90°	C_2C_3	0	0	0	0
	C_2H_7	-21	-19	-24	-44
	C_2H_8	-10	-10	-12	-22
	C_3H_4	3	2	2	4
	C_3H_6	5	4	4	7
	Total partiel	-23	-23	-30	-55
	Total	-24	-23	-29	-54

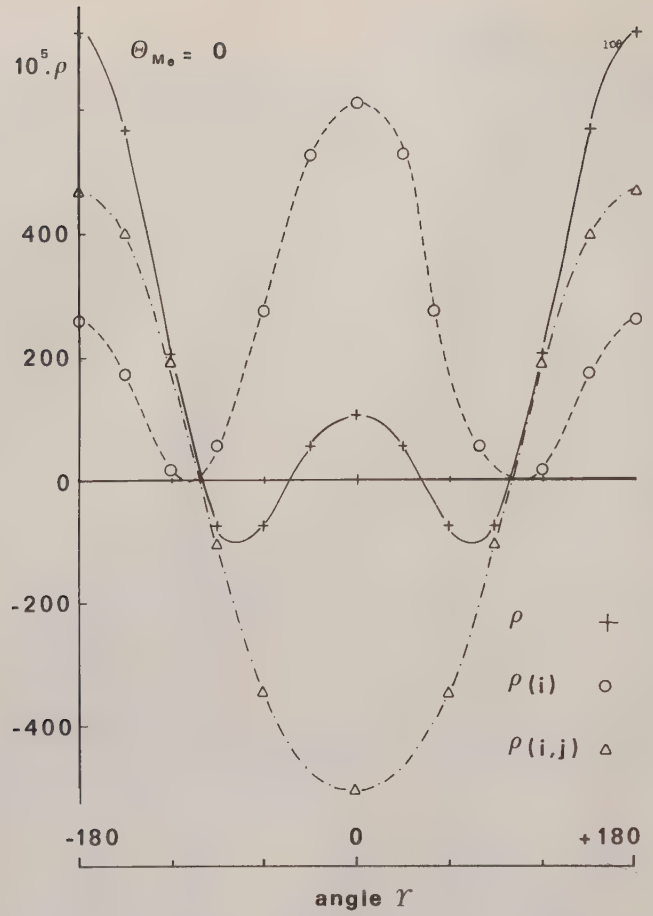


Figure 5

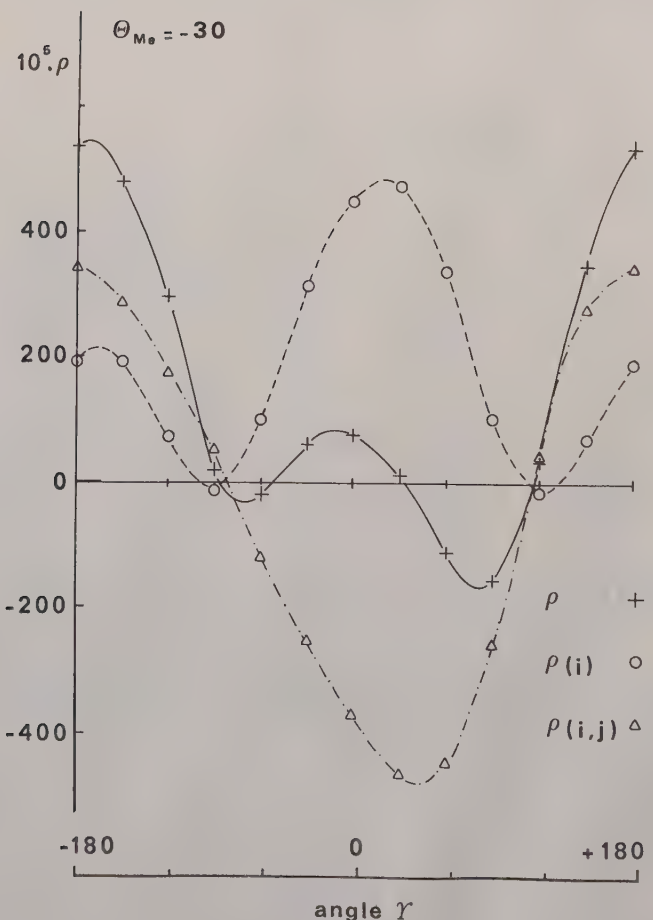


Figure 6

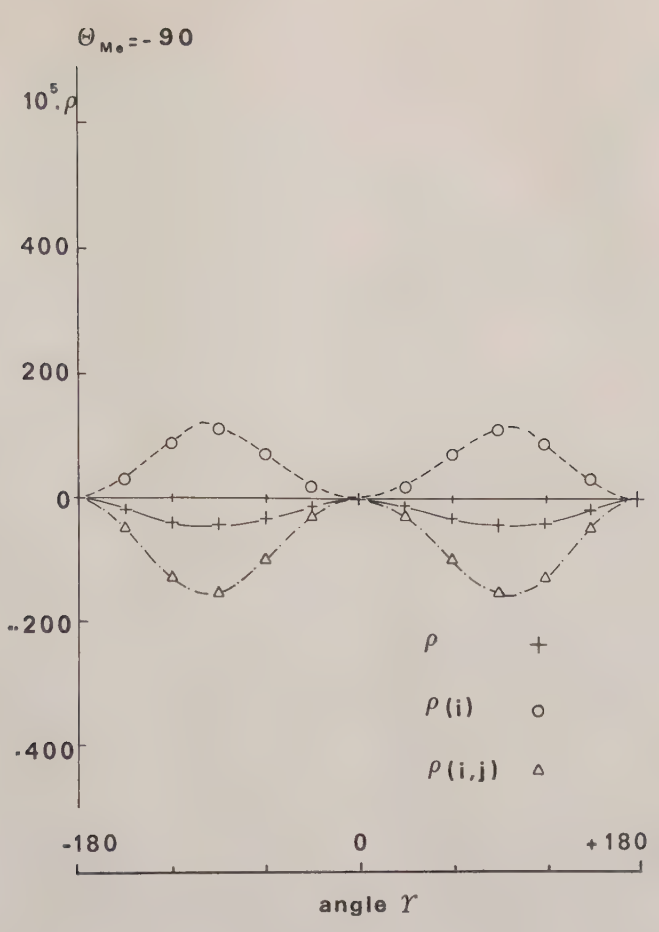


Figure 7

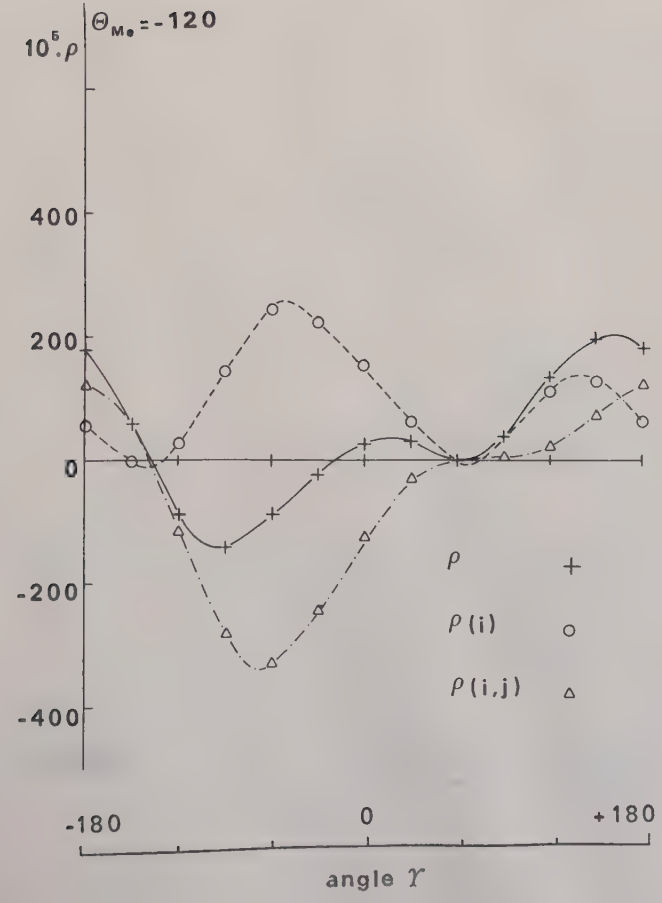


Figure 8

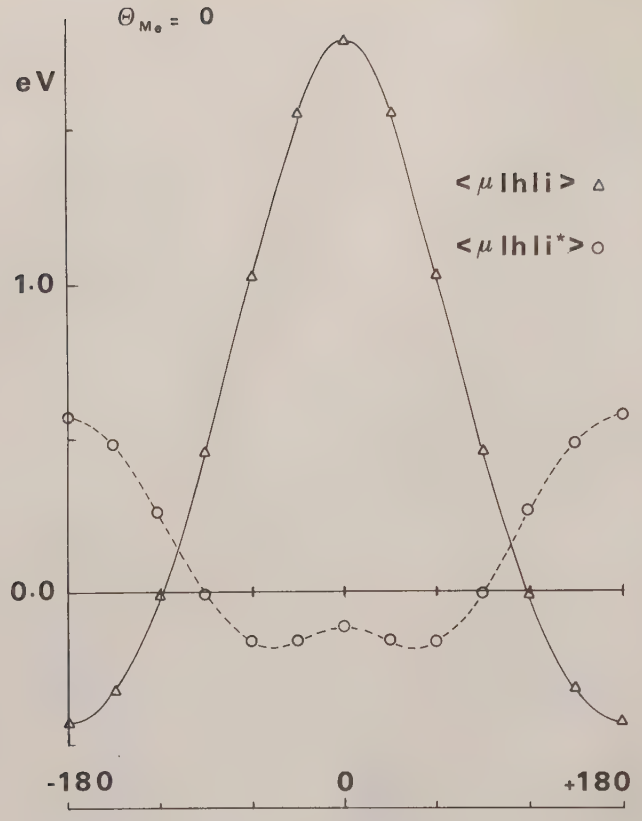


Figure 9

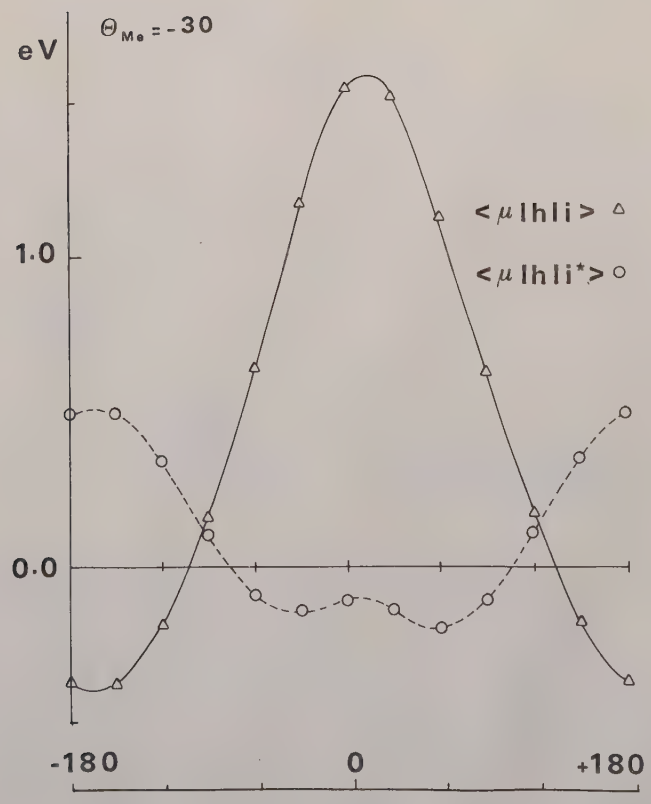


Figure 10

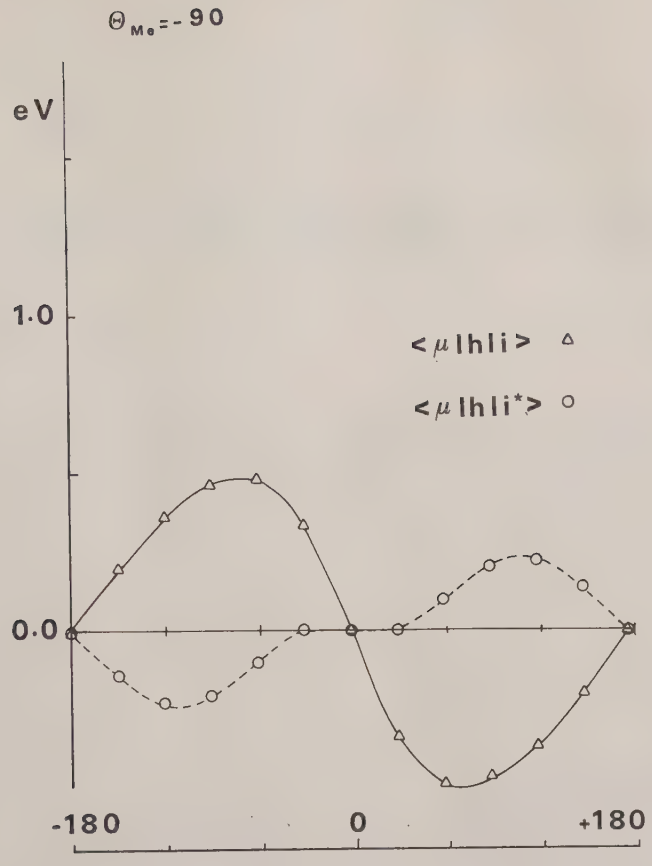


Figure 11

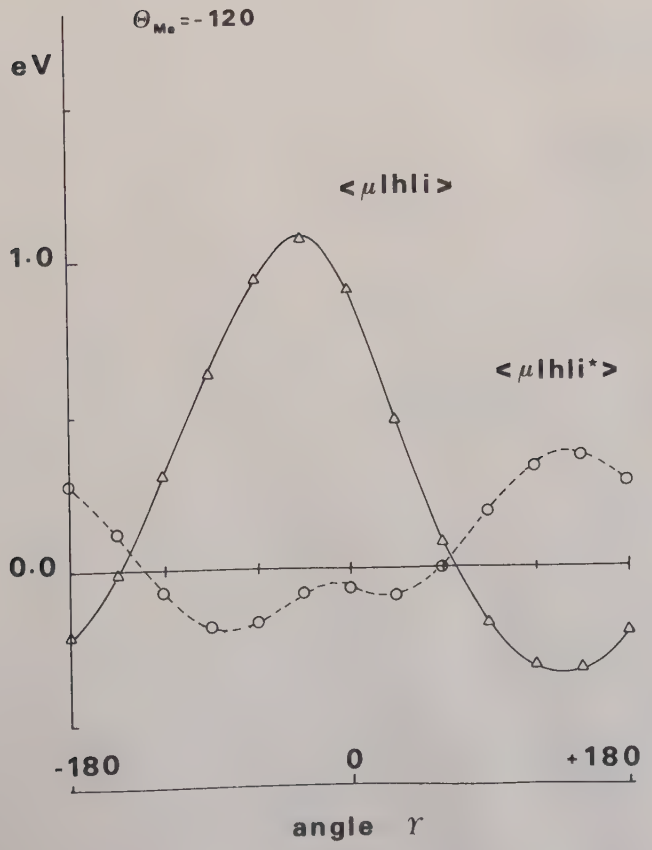


Figure 12

BIBLIOGRAPHIE

[1] MESSIAH A.
Quantum Mechanics, Amsterdam, North Holland Publishing Co. (1962)

[2] EPSTEIN P.S.
Phys. Rev., 28, 695 (1926)

[3] NESBET R.K.
Proc. Roy. Soc.(London), A230, 312, 322 (1955)

[4] POPLE J.A., SEGAL G.A.
J. Chem. Phys., 43, S129, S136 (1965)

[5] DEL RE G.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1, 188 (1963)

[6] RASSAT A., RONZAUD J.
J. Amer. Chem. Soc., 93, 5041 (1971)

[7] MARX R., BONAZZOLA L.
Mol. Phys., 19, 899 (1970)

[8] GLOUX J., GUGLIELMI M., LEMAIRE H.
Mol. Phys. 19, 833 (1970)

[9] ELLINGER Y., RASSAT A., SUBRA R.
J. Chim. Phys., 68, 730 (1971)

[10] FESSENDEN R.W., SCHULER R.H.
J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963)

[11] DINER S., MALRIEU J.P., JORDAN F., GILBERT M.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 13, 100 (1969)

[12] Mc CONNELL H.M., CHESNUT D.B.
J. Chem. Phys., 28, 107 (1958)

[13] POPLE J.A., BEVERIDGE D.L.
J. Amer. Chem. Soc., 90, 4201 (1968)

[14] HELLER C., Mc CONNELL H.M.
J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960)

[15] KRUSIC P.J., KOCHI J.K.
J. Amer. Chem. Soc., 93, 846 (1971)

[16] RUSSELL G.A., KESKE R.G.
J. Amer. Chem. Soc., 92, 4458 (1970)

[17] HUDSON A., HUSSAIN H.A., MURRELL J.N.
J. Chem. Soc. (A), 2336 (1968)

[18] MILLIE P.
Thèse Paris (1969)

[19] DINER S., MALRIEU J.P., CLAVERIE P.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 13, 1 (1969)

Chapitre IV

ETUDE THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE USUELLEMENT RENCONTREES DANS LES RADICAUX LIBRES ORGANIQUES SIMPLES

THEORIE

I - INTRODUCTION

Afin de procéder à une étude non empirique des propriétés des radicaux libres hydrocarbonés, nous avons utilisé la méthode de Hartree-Fock dans l'approximation L.C.A.O. pour les systèmes à couches incomplètes avec un formalisme à deux hamiltoniens effectifs [1]. Cette méthode a déjà été mise en oeuvre avec succès pour l'étude des radicaux libres organiques les plus simples, comme le méthyle et le vinyle [2].

II - THEORIE DU CHAMP SELF - CONSISTANT POUR LES RADICAUX LIBRES

Soit un radical libre constitué de 2n+1 électrons ν et N noyaux M. L'état électrique de ce système, isolé, peut être décrit par une fonction,

$$\Psi\ (\ldots r_\nu \sigma_\nu \ \ldots, \ldots r_M \sigma_M)$$

solution de l'hamiltonien

$$H = -\sum_\nu \frac{1}{2}\nabla_\nu^2 - \sum_M \frac{1}{2}\nabla_M^2 - \sum_{\nu,M} \frac{Z_M}{r_{\nu M}} + \sum_{\mu>\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{L<M} \frac{Z_L Z_M}{r_{LM}} \qquad (1)$$

qui correspond :

- aux énergies cinétiques des électrons $\left(-\frac{1}{2}\nabla_\nu^2\right)$ et des noyaux $\left(-\frac{1}{2}\nabla_M^2\right)$
- aux énergies potentielles d'attraction électron-noyau $\frac{Z_M}{r_{\nu M}}$
- aux énergies potentielles de répulsion électron-électron $\frac{1}{r_{\mu\nu}}$ et noyau-noyau $\left(\frac{Z_L Z_M}{r_{LM}}\right)$.

Les solutions de cet hamiltonien électronique, par résolution de l'équation aux valeurs propres

$$H\Psi = E\Psi \qquad (2)$$

donnent les valeurs possibles de l'énergie interne du système que l'on peut séparer en niveaux d'énergie électroniques, vibrationnels et rotationnels. Cet hamiltonien H non relativiste ne contenant pas explicitement les variables de spin σ_ν et σ_M, on pourrait en principe associer à chaque solution d'espace $\Phi(\ldots r_\nu \ldots r_M \ldots)$ de H,

$\prod_{\nu} (2S_\nu+1) \prod_{M} (2I_M+1)$ fonctions de spin afin de construire la fonction d'onde totale $\Psi(\ldots r_\nu \sigma_\nu \ldots, \ldots r_M \sigma_M \ldots)$ qui vérifie l'équation 2, mais la résolution exacte de cette équation n'est pas possible, sauf dans des cas extrêmement simples.

Dans une première approche, compte tenu de la masse élevée des noyaux, il suffit d'étudier la répartition des électrons du système considéré, électrons se déplaçant dans le champ coulombien des noyaux supposés fixes (approximation de BORN-OPPENHEIMER).

L'hamiltonien électrique H se réduit à

$$H_e = - \sum_{\nu} \frac{1}{2} \nabla_\nu^2 + \sum_{\nu,M} \frac{Z_M}{r_{\nu M}} + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \qquad (3)$$

et le terme de répulsion électrostatique $\frac{Z_L Z_M}{r_{LM}}$ devient une constante qu'il suffira de rajouter à l'expression de l'énergie totale E_e calculée.

Le problème est ramené à la résolution de l'équation aux valeurs propres

$$H_e \ \Psi_e = E_e . \Psi_e \qquad (4)$$

avec $\Psi_e = \Psi_e(\ldots r_\nu \sigma_\nu \ldots)$

On suppose maintenant que les solutions de l'équation (4) peuvent être développées en série dans une base infinie de fonctions Φ_k, dépendant des mêmes variables d'espace et de spin que les fonctions Ψ_e recherchées.

Afin de rendre le calcul numérique possible, la base de fonctions Φ_k est limitée à un nombre fini de termes.

Chaque fonction Ψ_e s'écrit

$$\Psi_e = \sum_k d_k \Phi_k \qquad (5)$$

tandis que les fonctions Φ_k, appelées configurations électroniques, seront construites sous forme de produits de fonctions indépendantes $\varphi_{i(\nu)}$, ne dépendant que des coordonnées de spin et d'espace d'un seul électron ν.

Cependant les particules de même nature obéissent au principe de PAULI d'après lequel les fonctions d'onde Ψ et par conséquent Φ_k, sont antisymétriques dans la permutation de deux fermions indiscernables et symétriques dans la permutation de deux bosons indiscernables. Ceci conduit à ne prendre comme fonctions Φ_k que des produits antisymétrisés de fonctions φ_i.

La représentation habituelle de Φ_k est le déterminant de SLATER

$$\Phi_k = \frac{1}{N} || \ \varphi_1(1) \ \ \varphi_2(2) \ldots \ \varphi_{2n+1}(2n+1) \ || \qquad (6)$$

et $N = \sqrt{(2n+1)!}$

et la méthode variationnelle consiste alors à rechercher le jeu de coefficients d_k qui minimise l'énergie

$$E = \frac{\sum_{k,\ell} d_k^* \, d_\ell \, \langle \Phi_k | H_e | \Phi_\ell \rangle}{\sum_{k,\ell} d_k^* \, d_\ell \, \langle \Phi_k | \Phi_\ell \rangle} \qquad (7)$$

ce qui revient à chercher la valeur propre la plus petite de la matrice représentative de l'hamiltonien H_e dans la base des fonctions Φ_k.

Cette valeur propre représente l'énergie du système dans son état fondamental.

III - TRAITEMENT MONOCONFIGURATIONNEL

Pour l'état fondamental doublet d'un radical libre, le développement de la fonction Ψ_e est limité à un seul déterminant Φ_o que l'on écrit :

$$\Phi_o = \frac{1}{N} \left|\left|\varphi_1(1)\ \ \bar{\varphi}_1(2)\ \ \ldots\ \varphi_u(2n+1)\right|\right| \qquad (8)$$

en imposant une contrainte de spin, c'est-à-dire que le système est formé de n orbitales moléculaires φ_i contenant chacune deux électrons de spins appariés $\varphi_i(\nu)$, $\bar{\varphi}_i(\nu+1)$ et une orbitale moléculaire φ_u contenant l'électron non apparié.

Cette fonction est fonction propre des opérateurs de spin électronique total qui sont

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \sum_\nu \vec{S}_\nu \qquad \text{(opérateur } S^2\text{)} \\ S_z &= \sum_\nu S_z(\nu) \end{aligned} \qquad (9)$$

La méthode des variations appliquée à Φ_o conduit à l'énergie monoconfigurationnelle minimale

$$E_o(\Phi_o) = 2\sum_i I_i + I_u + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_i (2J_{iu} - K_{iu}) \qquad (10)$$

où les sommations portent sur toutes les orbitales doublement occupées, avec

$$\begin{aligned} I_i &= \langle \varphi_i(\nu) | h(\nu) | \varphi_i(\nu) \rangle \\ J_{ij} &= \langle \varphi_i(\nu) | J_j(\nu) | \varphi_i(\nu) \rangle \\ K_{ij} &= \langle \varphi_i(\nu) | K_j(\nu) | \varphi_i(\nu) \rangle \\ h(\nu) &= -\frac{1}{2}\nabla_\nu^2 - \sum_M \frac{Z_M}{r_{\nu M}} \end{aligned} \qquad (11)$$

$J_i(\nu).f(\nu) = \langle \varphi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \varphi_j(\nu) \rangle . f(\nu)$ = opérateur de Coulomb (12)

$K_j(\nu).f(\nu) = \langle \varphi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | f(\nu) \rangle . \varphi_j(\nu)$ = opérateur d'échange.

La mise en oeuvre de la méthode des variations conduit alors aux équations de Hartree-Fock.

$$\left(h + \sum_j (2J_j - K_j) + J_u - \frac{1}{2} K_u\right) \varphi_i = \sum_j e_{ji} \cdot \varphi_j + e_{ui} \cdot \varphi_u \qquad (13)$$

pour les orbitales doublement occupées, et

$$\frac{1}{2}\left(h + \sum_i (2J_i - K_i)\right) \cdot \varphi_u = \sum_i e_{iu} \cdot \varphi_i + e_{uu} \cdot \varphi_u \qquad (14)$$

pour l'orbitale occupée par un seul électron.

Dans ces équations $-2\, e_{ji}$ est le multiplicateur de Lagrange associé à la relation d'orthogonalité

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \qquad (15)$$

On définit alors les opérateurs de Coulomb et d'échange associés aux orbitales doublement et simplement occupées à l'aide des relations

$$\begin{aligned} J_c &= \sum_{i=1}^{n} J_i \\ K_c &= \sum_{i=1}^{n} K_i \\ J_o &= \frac{1}{2} J_u \\ K_o &= \frac{1}{2} K_u \end{aligned} \qquad (16)$$

ce qui ramène le système à deux équations

$$(h + 2J_c - K_c + 2J_o - K_o) \cdot \varphi_i = \sum_j e_{ji} \cdot \varphi_j + e_{ui} \cdot \varphi_i \qquad (17)$$

$$\frac{1}{2}(h + 2J_c - K_c) \cdot \varphi_u = \sum_i e_{iu} \cdot \varphi_i + e_{uu} \cdot \varphi_u \qquad (18)$$

Pour pouvoir se ramener à un système d'équations aux valeurs propres, il est nécessaire d'éliminer les multiplicateurs non-diagonaux entre l'orbitale occupée par un seul électron et les orbitales doublement occupées.

A cet effet, ROOTHAAN [1] a proposé de définir deux hamiltoniens effectifs distincts F_c et F_o pour ne garder que des équations du type

$$F_c \cdot \varphi_i = \sum_j e_{ji} \cdot \varphi_j \qquad (19)$$

$$\frac{1}{2} F_o \cdot \varphi_u = e_{uu} \cdot \varphi_u \qquad (20)$$

Pour cela, il est nécessaire d'introduire les opérateurs de couplage L_i et M_i associés aux orbitales φ_i tels que

$$\begin{aligned} L_i \cdot \varphi(\nu) &= \langle \varphi_i(\nu) | J_o(\nu) | \varphi(\nu) \rangle \ \varphi_i + \langle \varphi_i(\nu) | \ \varphi(\nu) \rangle \cdot J_o(\nu)\ \varphi_i(\nu) \\ M_i \cdot \varphi(\nu) &= \langle \varphi_i(\nu) | K_o(\nu) | \varphi(\nu) \rangle \ \varphi_i + \langle \varphi_i(\nu) | \ \varphi(\nu) \rangle \cdot K_o(\nu) \cdot \varphi_i(\nu) \end{aligned} \qquad (21)$$

En remplaçant φ par toutes les orbitales doublement et simplement occupées

φ_i et φ_u et en sommant sur toutes les orbitales occupées on obtient

$$L_c \cdot \varphi_u = \sum_j \varphi_j \langle \varphi_j | J_o | \varphi_u \rangle$$

$$M_c \cdot \varphi_u = \sum_j \varphi_j \langle \varphi_j | K_o | \varphi_u \rangle$$

$$L_o \cdot \varphi_i = \frac{1}{2} \varphi_u \langle \varphi_u | J_o | \varphi_i \rangle \qquad (22)$$

$$M_o \cdot \varphi_i = \frac{1}{2} \varphi_u \langle \varphi_u | K_o | \varphi_i \rangle$$

On peut alors écrire

$$-e_{ui} \cdot \varphi_u = (4L_o - 2M_o) \cdot \varphi_i$$

$$- \sum_i e_{iu} \cdot \varphi_i = (2L_c - M_c) \cdot \varphi_u \qquad (23)$$

Si l'on introduit ces quantités dans l'hamiltonien effectif, il est maintenant possible d'éliminer les multiplicateurs non-diagonaux par une transformation unitaire.

En posant $\varepsilon_i = e_{ii}$ et $\varepsilon_u = 2e_{uu}$ on obtient deux équations aux valeurs propres

$$F_c \cdot \varphi_i = \varepsilon_i \cdot \varphi_i \qquad (24)$$

$$F_o \cdot \varphi_u = \varepsilon_u \cdot \varphi_u \qquad (25)$$

avec

$$F_c = h_i + 2J_c - K_c + 2J_o - K_o + 4L_o - 2M_o \qquad (26)$$

$$F_o = h_i + 2J_c - K_c + 4L_c - 2M_c \qquad (27)$$

Il s'agit maintenant de donner une forme analytique aux orbitales moléculaires φ_i. C'est ce que propose l'approximation L.C.A.O. qui exprime les orbitales moléculaires sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques :

$$\varphi_i = \sum_p c_{pi} \cdot \chi_p \qquad (28)$$

L'indice p parcourt l'ensemble des m orbitales atomiques que l'on a choisi d'utiliser.

La résolution du système d'équations de Hartree-Fock revient à résoudre les équations matricielles

$$F_c \cdot \varphi_c = E_c \cdot S \cdot \varphi_c \qquad (29)$$

$$F_o \cdot \varphi_o = E_o \cdot S \cdot \varphi_o \qquad (30)$$

ce qui fournit deux jeux de m orbitales moléculaires φ_i et les énergies correspondantes ε_i.

Pour construire la fonction d'onde totale Φ_o, on choisit les n orbitales moléculaires d'énergie la plus basse, solutions de l'équation (29) pour obtenir le jeu des orbitales doublement occupées ; l'orbitale occupée par un électron sera choisie parmi les m solutions de l'équation (30). Le critère de choix de cette orbitale sera le recouvrement maximal avec une orbitale d'essai, construite a priori pour amorcer le processus itératif compte tenu des propriétés physico-chimiques du composé étudié. Les itérations successives se font alors avec critère de recouvrement maximal avec l'orbitale attribuée à l'électron non apparié dans l'itération précédente.

Une fois la fonction d'onde self-consistante obtenue, il est possible d'en déduire facilement :

- l'énergie totale

$$\varepsilon_o = \langle\Phi_o|H_e|\Phi_o\rangle = \sum_{i=1}^{n} (I_i+\varepsilon_i) + \frac{1}{2}(I_u+\varepsilon_u) + \sum_{L<M} \frac{Z_L Z_M}{r_{LM}} \qquad (31)$$

avec

$$\varepsilon_i = \langle\varphi_i|F_c|\varphi_i\rangle = I_i + \sum_{j=1}^{n} (2J_{ji}-K_{ji}) + J_{iu} - \frac{1}{2} K_{iu}$$

$$\varepsilon_u = \langle\varphi_u|F_o|\varphi_u\rangle = I_u + \sum_{i} (2J_{iu}-K_{iu})$$

- Le potentiel d'ionisation (3)
- L'électroaffinité (3)
- Les énergies de transition (3)
- Le moment dipolaire (3)
- L'analyse des populations selon MULLIKEN (4)
- La densité de spin $\rho(\vec{r})$. On obtient ainsi la contribution de délocalisation à la densité de spin, contribution qui dans la méthode utilisée ou deux électrons de spins opposés occupent une même orbitale d'espace se ramène à la probabilité de présence de l'électron non apparié.

En effet au noyau M on a :

$$\rho(\vec{r}_M) = \frac{1}{M_s} \langle\Phi_o|\sum_{\nu} S_z(\nu).\delta(\vec{r}_M-\vec{r}_\nu)|\Phi_o\rangle$$

$$= \frac{1}{M_s} \langle \varphi_1(1)\ \bar{\varphi}_1(2) \ldots \varphi_u(2n+1)|\sum_{\nu} S_z(\nu).\delta(\vec{r}_M-\vec{r}_\nu)|$$

$$\sum_{p} (-1)^p |\varphi_1(1)\ \bar{\varphi}_1(2) \ldots \varphi_u(2n+1)|\rangle$$

Comme d'autre part les opérateurs S_z et δ commutent et que

$$S_z(\nu)|\ \varphi_i(\nu)\rangle = \frac{1}{2}|\ \varphi_i(\nu)\rangle$$

$$S_z(\nu)|\ \bar{\varphi}_i(\nu)\rangle = -\frac{1}{2}|\ \bar{\varphi}_i(\nu)\rangle$$

$$\langle\varphi_i(\nu)|\delta(\vec{r}_M-\vec{r}_\nu)\ |\varphi_i(\nu)\rangle = \varphi_i^*(\vec{r}_M).\ \varphi_i(\vec{r}_M)$$

et que les fonctions φ_i sont orthogonales, il vient

$$\rho(\vec{r}_M) = \varphi_u^*(\vec{r}_M) \cdot \varphi_u(\vec{r}_M) = |\varphi_u(r_M)|^2 \qquad (32)$$

La densité de spin correspondante est toujours positive et correspond à un modèle à particules indépendantes avec contrainte de spin. Cette approximation est assez grossière dans le cas des radicaux libres, puiqu'elle consiste à forcer un certain nombre d'électrons de spin opposé à avoir la même fonction d'espace alors que le nombre total d'électrons de spin α est différent du nombre total d'électrons de spin β.

C'est pourquoi nous avons cherché à améliorer cette description en complétant le déterminant Φ_o par interaction avec les configurations monoexcitées.

IV - DEVELOPPEMENT MULTICONFIGURATIONNEL

La fonction Φ_o issue du traitement SCF précédent est utilisée pour construire des fonctions Φ_k. Il est alors possible de construire la matrice d'interaction de configuration, représentative de l'hamiltonien H_e et d'en développer la plus basse fonction propre (et la valeur propre associée) par un traitement de perturbation en série RAYLEIGH-SCHRÖDINGER.

A cet effet nous avons généré les fonctions Φ_k à partir des orbitales moléculaires φ_i issues de la diagonalisation des opérateurs de FOCK F_c et F_o en nous limitant aux configurations monoexcitées, c'est-à-dire aux configurations Φ_k qui se déduisent de Φ_o par remplacement d'une spin-orbitale moléculaire occupée φ_d par une orbitale virtuelle φ_{v^*}

L'obtention des orbitales virtuelles φ_{v^*} est directe dans le cas des systèmes à couches complètes puisqu'il suffit de prendre les orbitales virtuelles obtenues par diagonalisation de l'opérateur de Fock. Dans le cas des radicaux libres, la difficulté provient de l'utilisation de deux hamiltoniens.

En effet, les fonctions φ_i et φ_i^* résultant de la diagonalisation de F_c sont orthogonales entre elles ; l'orbitale φ_i est orthogonale aux autres solutions φ_u^* de F_o ; enfin toutes les orbitales occupées φ_i et φ_u sont orthogonales entre elles par définition de F_c et F_o. Cependant l'orbitale φ_u n'est pas orthogonale aux virtuelles φ_i^* de F_c et les orbitales φ_i ne sont pas orthogonales aux virtuelles φ_u^* de F_o.

Nous avons utilisé pour la construction des orbitales virtuelles la méthode générale proposée par B. LEVY, Ph. MILLIE et G. BERTHIER [5] qui consiste à définir un opérateur F_c' admettant pour fonctions propres les orbitales doublement occupées φ_d, l'orbitale simplement occupée φ_u et les orbitales virtuelles φ_{v^*} recherchées.

Considérons cet opérateur F_c' défini par :

$$F_c' = (1 - \sum_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|)\ F_c (1 - \sum_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|) \qquad (33)$$

Cet opérateur a pour élément de matrice général

$$\langle\varphi_i|F'_c|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_i|F_c|\varphi_j\rangle - \langle\varphi_i|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|F_c|\varphi_j\rangle$$

$$- \langle\varphi_i|F_c|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\varphi_j\rangle + \langle\varphi_i|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|F_c|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\varphi_j\rangle \qquad (34)$$

Les orbitales doublement occupées φ_d sont fonctions propres de F'_c pour la valeur propre

$$\varepsilon_d = \langle\varphi_d|F'_c|\varphi_d\rangle$$

l'orbitale simplement occupée φ_u est fonction propre de F'_c pour la valeur propre

$$\varepsilon_u = \langle\varphi_u|F'_c|\varphi_u\rangle = 0$$

et les orbitales virtuelles φ_{v^*} sont fonctions propres de F'_c pour la valeur propre

$$\langle\varphi_{v^*}|F'_c|\varphi_{v^*}\rangle = \langle\varphi_{v^*}|F_c|\varphi_{v^*}\rangle$$

puisqu'elles sont orthogonales à φ_u.

Les orbitales virtuelles ainsi obtenues ont des énergies facilement calculables et le jeu d'orbitales $\varphi_d, \varphi_u, \varphi_{v^*}$ constitue ce que nous avons appelé les orbitales canoniques du système.

Nous disposons maintenant d'une base de configurations $|\Phi_o\rangle,\ldots,|\Phi_k\rangle\ldots$ qui sont fonctions propres de l'hamiltonien de Hartree-Fock H_{HF} du système pour les valeurs propres

$$\begin{aligned} E_o &= \sum_i^{occ} \varepsilon_i & H_{HF}|\Phi_o\rangle &= E_o|\Phi_o\rangle \\ &\vdots & &\vdots \\ E_k(d \to v^*) &= E_o+\varepsilon_{v^*}-\varepsilon_d & H_{HF}|\Phi_k\rangle &= E_k|\Phi_k\rangle \end{aligned} \qquad (35)$$

L'hamiltonien total exact H_e du système (relation 4) peut s'écrire :

$$H_e = H_{HF} + V \qquad (36)$$

dans lequel V, qui représente la différence entre l'hamiltonien exact et l'hamiltonien de Hartree-Fock, peut être considéré comme une perturbation.

On peut alors développer un calcul de perturbation dans la base des fonctions $\Phi_o,\ldots,\Phi_k\ldots$ suivant la théorie de RAYLEIGH-SCHRÖDINGER

$$\langle\Phi_i|\Phi_j\rangle = \delta_{ij} \qquad \forall i,j$$

$$E_{(n)} = \langle\Phi_o|V|\Psi_{(n-1)}\rangle$$

$$|\Psi_{(n)}\rangle = \frac{Q_o}{a}\left\{V|\Psi_{(n-1)}\rangle - \sum_{m=1}^{n-1} E_{(m)}|\Psi_{(n-m)}\rangle\right\} \qquad (37)$$

$$\frac{Q_o}{a} = \sum_{k\neq 0} \frac{|\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|}{E_o-E_k} \qquad \text{et} \qquad \langle\Phi_o|\Psi_{(n)}\rangle = 0 \quad \forall n$$

Les différences d'énergie $E_o - E_k$ apparaissant en dénominateur se réduisent à des quantités $\varepsilon_d - \varepsilon_{v*}$ (relations 34). Nous avons préféré prendre comme différences d'énergie les énergies de transition entre les états Φ_o et Φ_k.

A cet effet, nous avons utilisé une partition de l'hamiltonien H_e, proposée initialement par EPSTEIN [7] et NESBET [8], qui consiste à choisir un hamiltonien non-perturbé H'_o dont les éléments diagonaux soient les valeurs moyennes de l'hamiltonien total H_e dans la base de perturbation

$$\langle \Phi_i | H'_o | \Phi_k \rangle = \langle \Phi_i | H_e | \Phi_k \rangle \delta_{ik} \qquad (38)$$

Les fonctions Φ sont des déterminants ou combinaisons de déterminants de Slater, fonctions propres des opérateurs de spin S^2 et S_z.

La nouvelles perturbation V' s'écrit :

$$V' = H_e - H'_o$$

et

$$\langle \Phi_i | V' | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | H_e | \Phi_j \rangle \quad (1-\delta_{ij}) \qquad (39)$$

Compte tenu de cette partition les corrections à l'énergie au premier ordre et deuxième ordre s'écrivent

$$E_{(1)} = \langle \Phi_o | V' | \Phi_o \rangle = 0$$

$$E_{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_o | H_e | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | H_e | \Phi_o \rangle}{\langle \Phi_o | H_e | \Phi_o \rangle - \langle \Phi_i | H_e | \Phi_i \rangle} \qquad (40)$$

tandis que la fonction d'onde Ψ_e du système développée au premier ordre s'écrit :

$$|\Psi_e\rangle = |\Phi_o\rangle + \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_i | H_e | \Phi_o \rangle}{\langle \Phi_o | H_e | \Phi_o \rangle - \langle \Phi_i | H_e | \Phi_i \rangle} |\Phi_i\rangle \qquad (41)$$

D'autre part, si l'on s'intéresse à la densité de spin à laquelle on associe l'opérateur monoélectronique $T = \frac{1}{M_s} \sum_\nu S_z(\nu) . \delta(\vec{r} - \vec{r}_\nu)$, on peut écrire :

$$H_e = H'_o + (V' + T)$$

V' et T étant des perturbations par rapport à H'_o.

La valeur de la densité de spin s'écrit au premier ordre

$$\langle \Psi_e | T | \Psi_e \rangle = \langle \Phi_o | T | \Phi_o \rangle + 2 \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_o | H_e | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | T | \Phi_o \rangle}{\langle \Phi_o | H_e | \Phi_o \rangle - \langle \Phi_i | H_e | \Phi_i \rangle} \qquad (42)$$

La nature monoélectronique de T impose que Φ_i soit monoexcité par rapport à Φ_o et comme Φ_o est déterminé par un processus self-consistant, le seul état monoexcité Φ_i tel que $\langle \Phi_o | H_e | \Phi_i \rangle \neq 0$ correspond à une excitation d → v* fournissant une configuration à trois électrons découplés.

Cet état doit être fonction propre des opérateurs de spin et il s'écrit :

$$\Phi_i = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(2||\ldots\ \varphi_d\,\bar{\varphi}_u\,\varphi_{v^*}\ldots||-||\ldots\ \varphi_d\,\varphi_u\,\bar{\varphi}_{v^*}\ldots||-||\ldots\ \bar{\varphi}_d\,\varphi_u\,\varphi_{v^*}\ldots||\right)$$

Il vient alors :

$$\langle\Phi_o|H_e|\Phi_i\rangle = \frac{3}{\sqrt{6}}\langle\varphi_d\,\varphi_u|\,\varphi_u\,\varphi_{v^*}\rangle$$

$$\langle\Phi_o|T|\Phi_i\rangle = -\frac{2}{\sqrt{6}}\,\varphi_{v^*}(\vec{r})\cdot\varphi_d(\vec{r}) \qquad (43)$$

$$\langle\Phi_o|H_e|\Phi_o\rangle - \langle\Phi_i|H_e|\Phi_i\rangle = \varepsilon_d - \varepsilon_{v^*} + J_{dv^*} - K_{du} - K_{uv^*}$$

L'expression générale de la densité de spin devient

$$\langle\Psi_e|T|\Psi_e\rangle = \rho(\vec{r}_M)$$

$$= |\varphi_u(\vec{r}_M)|^2 - 2\sum_{d,v^*}\frac{\langle\varphi_d\,\varphi_u|\,\varphi_u\,\varphi_{v^*}\rangle}{\varepsilon_d - \varepsilon_{v^*} + J_{dv^*} - K_{du} - K_{uv^*}}\cdot\varphi_{v^*}(\vec{r}_M)\cdot\varphi_d(\vec{r}_M) \qquad (44)$$

Le premier terme n'est autre que la contribution directe à la densité de spin (relation 32).

Le deuxième terme correspond à ce qu'on appelle habituellement "polarisation de spin" : il provient de l'interaction de configurations à trois électrons découplés avec le fondamental, configurations que l'on peut considérer comme résultant de la "polarisation" du spin de la distribution $\varphi_{v^*}\cdot\varphi_d$ au niveau du noyau étudié par l'électron occupant l'orbitale φ_u.

Ainsi la contribution indirecte peut être évaluée à partir de la base d'orbitales canoniques issues du calcul self-consistant.

Cependant, l'approximation qui consiste à exprimer les orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques introduit une délocalisation systématique des électrons sur toute la molécule. Il est alors très difficile de mettre en évidence les concepts chimiques de liaison et les propriétés spécifiques qui s'y rattachent.

Entre autres la contribution de telle ou telle excitation d → v* à la polarisation de spin devient diffuse et on ne peut la rattacher à des interactions bien définies.

Afin de pouvoir analyser les différentes contributions à la polarisation de spin en termes d'interactions localisées, nous avons transformé les fonctions d'onde SCF de façon à obtenir des orbitales moléculaires quasi-localisées équivalentes.

V - LOCALISATION DES ORBITALES MOLECULAIRES

Nous avons utilisé la méthode de localisation de FOSTER et BOYS [9] qui consiste à rechercher une transformation unitaire de la fonction d'onde telle que la somme $\sum_i A_i$, étendue à toutes les orbitales moléculaires que l'on veut localiser, soit minimale.

$$A_i = \langle\varphi_i(\nu)\ \varphi_i(\mu)|r^2_{\mu\nu}|\ \varphi_i(\nu)\ \varphi_i(\mu)\rangle$$

La minimisation de la somme traduit la plus ou moins grande localisation des électrons μ et ν dans l'orbitale moléculaire φ_i, et de même pour les autres électrons.

Il suffit alors de poser

$$\vec{r}_{\mu\nu} = \vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu \quad \text{et l'on a}$$

$$A = 2 \sum_i \langle \varphi_i | \vec{r}_\mu^{\,2} | \varphi_i \rangle - 2 \sum_i \langle \varphi_i | \vec{r}_\mu | \varphi_i \rangle^2$$

Le premier terme est invariant dans une transformation unitaire (trace de $(\vec{r}_\mu^{\,2})$. Il suffit de maximiser le second (2,10).

Nous avons, sur ce critère, généré une transformation unitaire U_d sur les orbitales doublement occupées et une transformation U_{v*} sur les orbitales virtuelles. Leur application respective aux orbitales moléculaires canoniques φ_d et φ_{v*} provenant du calcul SCF nous a fourni un jeu d'orbitales doublement occupées et virtuelles, quasi-localisées. Enfin l'orbitale moléculaire φ_u, contenant l'électron non apparié, a été conservée sous sa forme initiale.

La nouvelle fonction d'onde SCF est équivalente à l'ancienne, elle donne la même énergie totale et reste fonction propre des opérateurs de spin S^2 et S_z.

Le calcul de la correction à l'énergie par perturbation et de la polarisation de spin a pu être effectué à l'aide de la base d'orbitales moléculaires quasi-localisées ainsi construite.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ROOTHAAN C.C.J.
Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960)

[2] MILLIE P.
Thèse Paris (1970)

[3] ELLINGER Y., RASSAT A., SUBRA R., BERTHIER G.
A paraître

[4] MULLIKEN R.S.
J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955)

[5] MILLIE P., LEVY B., BERTHIER G.
Int. J. Quant. Chem., 6, 155 (1972)

[6] MESSIAH A.
dans "Quantum Mechanics", Amsterdam, North Holland Publishing co. (1962)

[7] EPSTEIN P.S.
Phys. Rev., 28, 695 (1926)

[8] NESBET R.K.
Proc. Roy. Soc. (London), A 230, 312, 322 (1955)

[9] FOSTER J.M., BOYS S.F.
Rev. Mod. Phys., 32, 300 (1960)

[10] DOUADY J.
Thèse 3ème Cycle - Grenoble (1969)

Chapitre V

ETUDE THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE USUELLEMENT RENCONTREES DANS LES RADICAUX LIBRES ORGANIQUES SIMPLES. CHOIX D'UNE BASE D'ORBITALES GAUSSIENNES

I - INTRODUCTION

Dans les calculs semi-empiriques de mécanique quantique, on attribue souvent à l'orbitale 1s des hydrogènes un exposant orbital différent de celui de l'atome libre $\zeta_H = 1$. La valeur généralement utilisée est celle trouvée par optimisation de la fonction LCAO-MO de la molécule d'hydrogène $\zeta_H = 1.2$ [1]. Dans le cas des radicaux libres où l'on s'intéresse essentiellement aux densités de spin et aux écarts hyperfins, ce procédé permet une nette amélioration de l'accord entre valeurs théoriques et expérimentales des écarts hyperfins. Les calculs non empiriques SCF-MO effectués récemment sur des hydrocarbures simples comme le méthane, l'éthylène [2] ou l'éthane [3] conduisent à modifier les charges nucléaires effectives standard des différents atomes, quand on minimise l'énergie totale de la molécule par rapport aux exposants orbitaux d'une base minimale d'orbitales de Slater.

Il en est de même pour le radical méthyle CH_3 où l'on trouve $\zeta_H = 1.19$ pour une base minimale d'orbitales de Slater optimisée [4]. Cependant une telle base est très insuffisante pour la détermination par interaction de configuration des écarts hyperfins dus au carbone ^{13}C ; par contre, il apparaît qu'une base d'orbitales double-dzeta, optimisée sur l'atome libre pour le carbone, permet d'obtenir des écarts hyperfins a_H et $a_{^{13}C}$ très acceptables. Dans ce cas, l'orbitale double-dzeta représentant l'orbitale 1s des hydrogènes est choisie plus ou moins arbitrairement.

Nous présentons ici une étude non-empirique des différents types de couplages que l'on rencontre dans les radicaux hydrocarbonés fondamentaux : les fonctions d'onde nécessaires au calcul des écarts hyperfins ont été déterminées par la méthode LCAO-MO en utilisant une base de fonctions gaussiennes se ramenant par contraction à des orbitales du type double-dzeta. Les exposants des fonctions gaussiennes et les coefficients de contraction sont des valeurs standard utilisées pour l'atome libre. Cependant, étant donnée l'importance de l'hydrogène dans les problèmes d'écarts hyperfins, nous avons d'abord étudié l'influence des orbitales portées par cet atome, en les assimilant au moyen d'un facteur d'échelle à des orbitales hydrogénoïdes dont l'exposant orbital varierait de 0.8 à 1.20. Dans cette étude nous avons considéré les variations de l'énergie totale, du premier potentiel d'ionisation, des différents indices de population et des constantes de couplage RPE en fonction de l'exposant orbital ζ_H. Les radicaux étudiés sont le méthyle et le vinyle dans

leur conformation d'équilibre déterminée par un calcul ab initio SCF récent [5]. Le calcul théorique des écarts hyperfins a été effectué en tenant compte à la fois des contributions directe et indirecte aux constantes de couplage ; cela était d'autant plus nécessaire que dans le radical méthyle l'écart hyperfin dû aux hydrogènes provient essentiellement de la polarisation de spin tandis que dans le radical vinyle la contribution directe de délocalisation et la contribution indirecte de polarisation de spin sont du même ordre de grandeur [6].

II - CARACTERISTIQUES DU CALCUL

a) Détermination de la fonction d'onde

Comme nous l'avons dit dans le chapitre précédent nous avons utilisé les modifications apportées par LEVY, MILLIE et BERTHIER [6] à la méthode SCF à deux hamiltoniens effectifs avec contrainte de spin développée par ROOTHAAN [7].

Le calcul des densités de spin à un ordre de perturbation donné n'étant pas invariant par rapport à une transformation linéaire de la base d'orbitales moléculaires, nous avons effectué deux séries de calculs. L'une à partir des orbitales canoniques, l'autre à partir d'orbitales équivalentes obtenues par localisation des orbitales doublement occupées ainsi que des orbitales virtuelles selon le procédé de FOSTER et BOYS [8].

Ce dernier jeu d'orbitales présente un avantage certain pour une interprétation des résultats en terme de liaison chimique, puisque chaque état de la série de perturbation est caractérisé par l'excitation d'une liaison donnée de la molécule.

b) Analyse de population

L'analyse des populations atomiques et de recouvrement [9] est très largement utilisée dans les calculs de chimie quantique pour l'interprétation des fonctions d'onde moléculaires. Nous avons étudié l'influence de l'exposant ζ_H sur les divers indices de population habituellement utilisés :

- population atomique et de recouvrement par orbitale,
- population atomique et de recouvrement totale.

Les indices de population ainsi obtenus à partir d'une fonction d'onde "ab initio" constituent un point de comparaison précieux pour les méthodes semi-empiriques, particulièrement dans les radicaux libres. En effet, dans ce cas, on peut assimiler la "densité de spin" à l'indice de population partielle de l'orbitale atomique considérée dans l'orbitale moléculaire simplement occupée [10, 11].

c) Ecarts hyperfins

Pour un noyau N, le terme de contact de Fermi est donné par :

$$a_N = (8\pi/3)(g_e/g_o)\ g_N\beta_N\rho(\vec{r}_N) \qquad (1)$$

et la densité de spin $\rho(\vec{r}_N)$ vaut :

$$\rho(\vec{r}_N) = \langle\Psi|T_N|\Psi\rangle$$

avec $$T_N = \frac{1}{M_S} \sum_{\nu} S_z(\nu)\ \delta(r_\nu - r_N) \qquad (2)$$

Dans ces équations, (g_e/g_o) est le rapport des facteurs g de l'électron libre et du radical que l'on prendra égal à 1, g_N et β_N sont les facteurs g et magnéton nucléaire du noyau considéré ; les autres opérateurs ont leur signification habituelle et la sommation porte sur tous les électrons du système.

Lorsque $\Psi = \Psi_{SCF}$, la densité de spin à l'ordre zéro $\rho^{(0)}(\vec{r}_N)$ donne la contribution directe à l'écart hyperfin que l'on attribue à la délocalisation de l'électron non apparié.

La densité de spin au premier ordre $\rho^{(1)}(\vec{r}_N)$ donne la contribution indirecte à l'écart hyperfin due à la polarisation de spin. Cette quantité est calculée par double perturbation, comprenant d'une part l'opérateur de contact et d'autre part l'opérateur de perturbation [12][13] décrivant le mélange de la configuration fondamentale avec les configurations monoexcitées responsables de la polarisation de spin.

La contribution à la densité de spin provenant de l'état obtenu par une monoexcitation de l'orbitale moléculaire doublement occupée φ_d vers une orbitale virtuelle φ_{v^*} vaut :

$$\rho_{dv^*}(\vec{r}_N) = -2\,\frac{\langle \varphi_d \varphi_u | \varphi_u \varphi_{v^*} \rangle}{\varepsilon_d - \varepsilon_{v^*} + J_{dv^*} - K_{du} - K_{v^*u}} \cdot \varphi_{v^*}(\vec{r}_N) \cdot \varphi_d(\vec{r}_N) \qquad (3)$$

où φ_u représente l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié et la contribution globale s'obtient par sommation sur toutes les orbitales moléculaires occupées et virtuelles du système [6].

d) Choix de la base d'orbitales gaussiennes

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour les différents radicaux que nous nous proposons d'étudier ultérieurement, nous avons choisi une base d'orbitales gaussiennes 9s/5p contractée en 4s/2p pour les atomes de la première ligne ; pour les hydrogènes, les quatre gaussiennes de base ont été contractées en deux fonctions "s". Les exposants [14] et les coefficients de contraction utilisés sont donnés dans le tableau 1. Cette base de type double dzeta est l'analogue en gaussiennes de la base d'orbitales de SLATER utilisée par CHANG, DAVIDSON et VINCOW [4]. Elle est assez flexible pour un calcul satisfaisant des observables qui nous intéressent - en particulier des écarts hyperfins dus au carbone - 13 [4][6] et de dimension suffisamment réduite pour permettre l'étude de radicaux libres comportant un certain nombre de carbones. Les exposants donnés dans le tableau 1 ont été déterminés de façon à obtenir la meilleure représentation possible d'une orbitale 1s de SLATER d'exposant $\zeta_H = 1{,}0$. Les calculs correspondant à des exposants $\zeta_H \neq 1{,}0$ sont effectués à partir de fonctions gaussiennnes dont les exposants sont obtenus en multipliant les exposants d'Huzinaga par un même facteur d'échelle α tel que [14]

$$\alpha = \zeta_H^2 \qquad (4)$$

De cette façon, la recherche du meilleur facteur d'échelle revient à déter-

miner le meilleur ζ_H de l'orbitale de Slater de référence ; de plus, on se trouve dans de bonnes conditions pour obtenir une minimisation de l'énergie puisque la variation séparée des exposants des gaussiennes est apparue moins efficace que leur variation simultanée [15][16].

III - RESULTATS

A - Energies S.C.F.

Les différentes quantités énergétiques caractéristiques de la fonction d'onde S.C.F. sont données à titre de comparaison dans le tableau 2 pour le radical méthyle et dans le tableau 3 pour le radical vinyle.

Dans le radical méthyle, le minimum d'énergie est obtenu pour $\zeta_H = 1,15$ avec un abaissement de -0,005 u.a. par rapport à la valeur obtenue pour l'exposant standard $\zeta_H = 1,0$. Il faut noter cependant que ceci ne représente qu'un gain de 2 % par rapport à la différence entre l'énergie S.C.F. et la valeur expérimentale. Par contre, l'utilisation d'un exposant <1, 0 conduit à des écarts énergétiques plus importants sur les énergies monoélectroniques, par exemple sur l'énergie de l'orbitale $1a_2''$ représentant le premier potentiel d'ionisation dans l'approximation du théorème de KOOPMANS et sur l'énergie totale du système (+ 0,044 u.a.).

Dans le radical vinyle, on obtient la même évolution des énergies avec, comme dans le méthyle, un abaissement de -0,005 u.a. entre $\zeta_H = 1,0$ et 1,15. Pour $\zeta_H = 0,80$, l'augmentation d'énergie par rapport à la valeur obtenue pour l'exposant de référence est pratiquement égale à ce que l'on obtient pour le méthyle (+ 0,046 u.a.).

Il est à remarquer que ces deux composés ont le même nombre d'hydrogènes, ce qui pourrait expliquer la quasi égalité des différences énergétiques calculées, compte tenu du fait que la variation d'exposant ne porte que sur ζ_H.

B - Analyse de population

Nous avons regroupé dans les tableaux 4 et 5 les charges q et les populations globales de recouvrement N définies selon MULLIKEN [9].

Ces deux quantités varient de la même façon avec l'exposant ζ_H dans les radicaux méthyle et vinyle. Quand l'exposant orbital augmente, c'est-à-dire quand on contracte l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène, la charge portée par ces atomes diminue d'où une augmentation de charge sur les atomes de carbone. De plus, la variation sur les charges atomiques est beaucoup plus importante entre $\zeta_H = 0,80$ et 1,0 qu'entre 1,0 et 1,15.

On peut noter dans le cas du radical vinyle que le carbone non radicalaire C_2 (lié à deux hydrogènes) porte toujours une charge électronique plus grande que le carbone radicalaire C_1 (lié à un hydrogène). La variation de cette charge en fonction de ζ_H est également plus importante sur C_2 que sur C_1. Quant aux hydrogènes leur charge atomique semble peu sensible à leur position dans l'édifice moléculaire.

Les populations de recouvrement les plus faibles sont obtenues, quel que soit le radical (tableaux 4 et 5), pour la valeur de l'exposant orbital qui donne la meilleure énergie totale. Par conséquent, toute corrélation entre la stabilité de la molécule (énergie la plus basse) et l'importance des populations globales

de recouvrement nous semble à éviter dans le cas d'une optimisation partielle des exposants.

C - Description de la fonction d'onde en orbitales localisées

La résolution des équations de ROOTHAAN [7] fournit un système de fonctions délocalisées sur l'ensemble de la molécule. Il est possible de transformer ces orbitales moléculaires par une transformation unitaire de façon à obtenir des fonctions quasi-localisées sur les différentes liaisons chimiques. On a localisé [8] séparément les orbitales doublement occupées et les orbitales virtuelles, l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié étant conservée dans sa forme initiale S.C.F. Cette transformation est effectuée sans que, ni l'énergie totale du système d'électrons, ni la valeur moyenne des opérateurs de spin, ni bien sûr la densité de spin à l'ordre zéro soient modifiées.

Les figures 1, 2, 3 représentent les courbes d'isodensité [1] relatives aux orbitales de liaison C-H liantes et anti-liantes du radical méthyle calculées pour les exposants ζ_H = 0,80, 1,00 et 1,20. La variation d'exposant se traduit par une modification de la densité électronique au niveau des noyaux, mais ne change pas la position des noeuds dans les orbitales C-H et C-H* . La position du centre de gravité G de la liaison C-H apparaît également peu affectée par la variation de ζ_H.

Il est à noter par contre que la valeur de la fonction au niveau de l'atome d'hydrogène est beaucoup plus sensible aux variations d'exposant dans l'orbitale antiliante que dans la liante.

D - Ecarts hyperfins

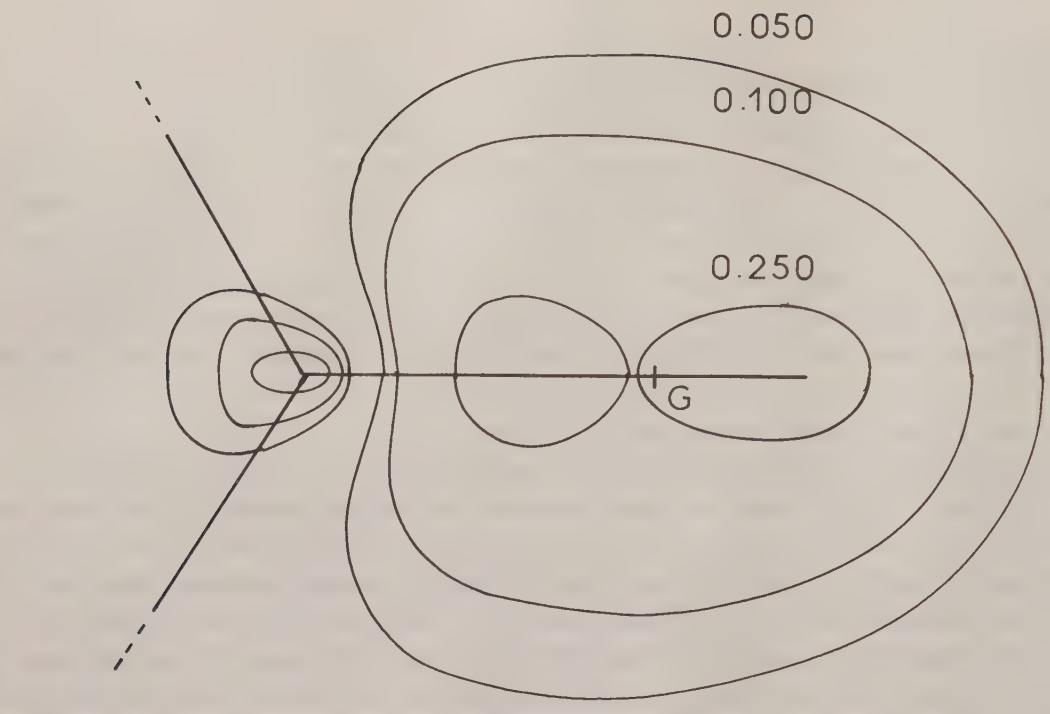
Les tableaux 7 et 10 contiennent les écarts hyperfins calculés pour les radicaux méthyle et vinyle ainsi que les valeurs expérimentales. Dans le radical méthyle plan, seule la polarisation de spin contribue aux écarts hyperfins. Dans le vinyle, nous avons donné les contributions de délocalisation et de polarisation de spin.

1° - Radical méthyle

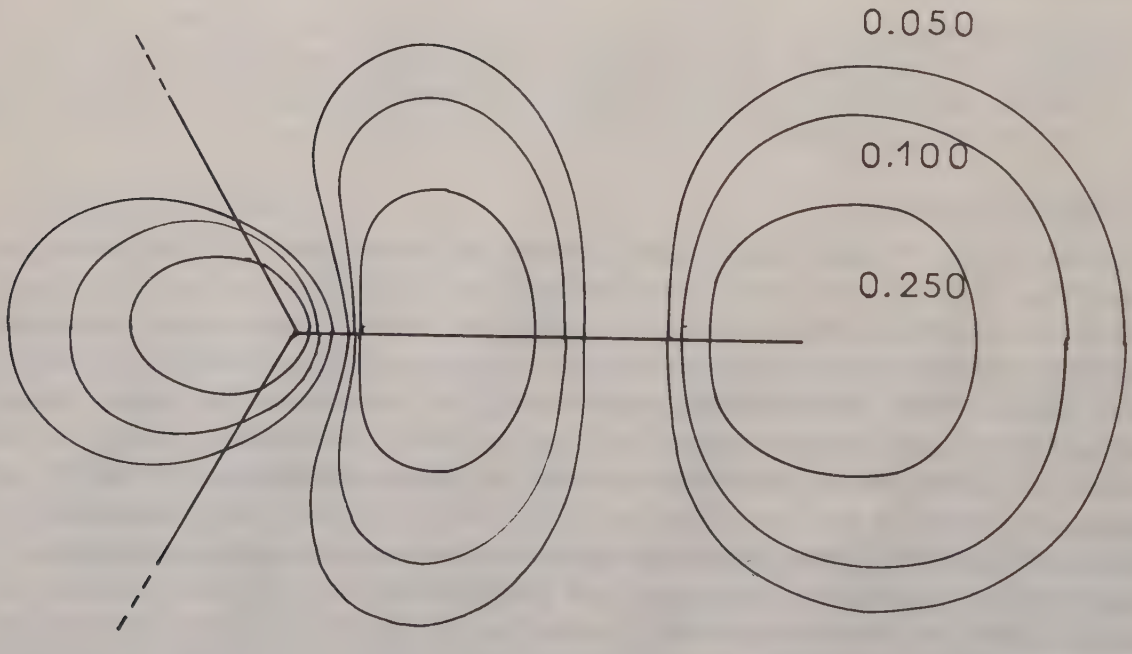
Dans le cas où la contribution de polarisation de spin est calculée à partir des orbitales moléculaires localisées, le meilleur accord avec les valeurs expérimentales serait obtenu pour un exposant ζ_H compris entre 0,80 et 1,00, alors que la meilleure énergie est obtenue pour ζ_H = 1,15. Lorsque la polarisation de spin est calculée à partir des orbitales moléculaires S.C.F., on obtient une bonne valeur de la constante a_H pour l'exposant ζ_H = 1,00, mais les constantes $a_{C_{13}}$ sont trop faibles. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de CHANG, DAVIDSON et VINCOW [4] qui ont également constaté dans un calcul en orbitales de SLATER, que l'exposant donnant la meilleure énergie - c'est-à-dire la meilleure fonction d'onde variationnelle - ne conduit pas aux meilleures constantes de couplage qui sont des observables liées au comportement local de la fonction.

---

1) Nous tenons à remercier Mme A. PULLMAN et M. DREYFUS qui ont mis à notre disposition le programme ISODENS à partir duquel ont été calculées les courbes des figures 1, 2, 3.



orbitale C H $\zeta_H = 1.0$



orbitale C H* $\zeta_H = 1.0$

Figure 1

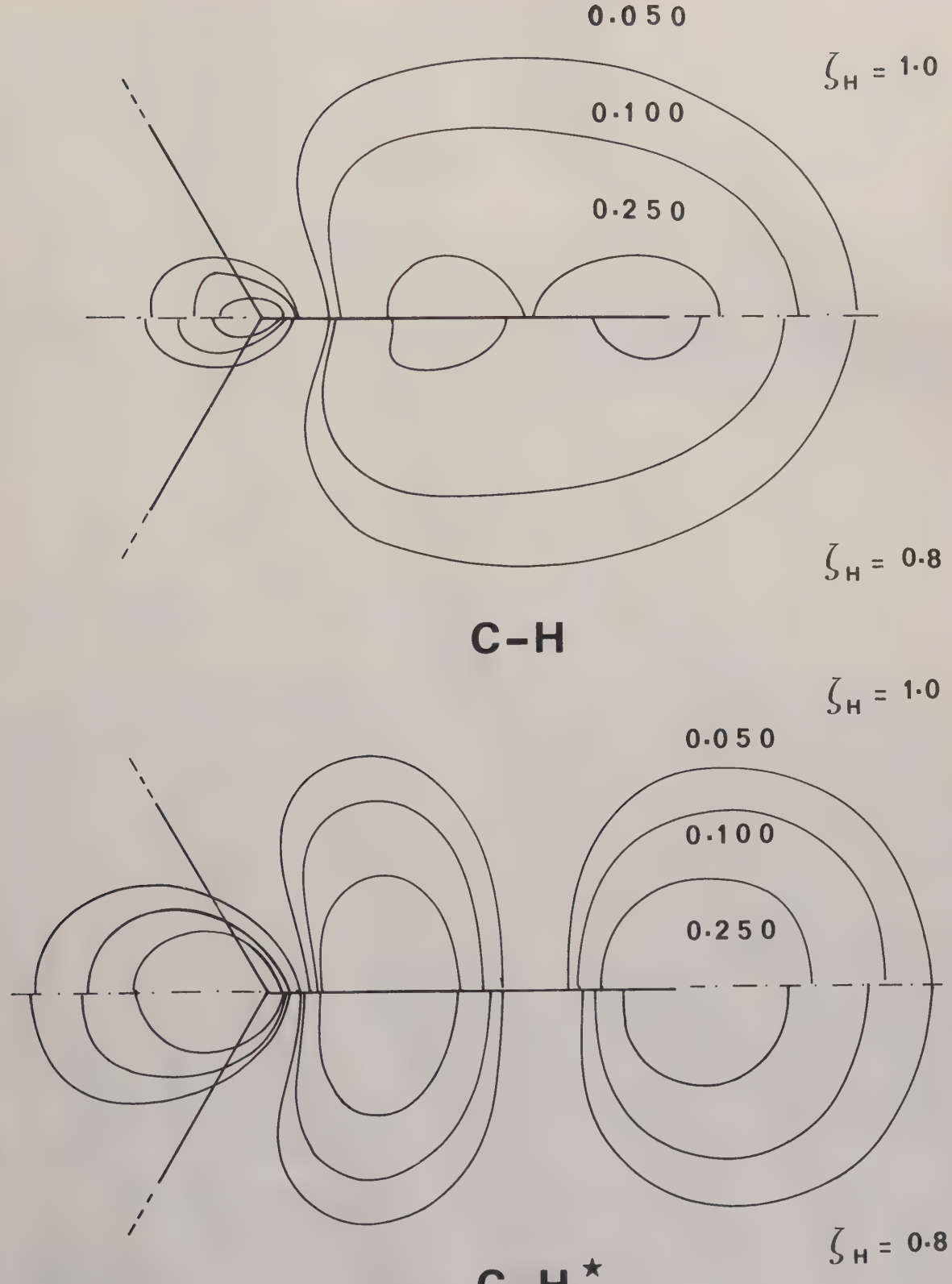
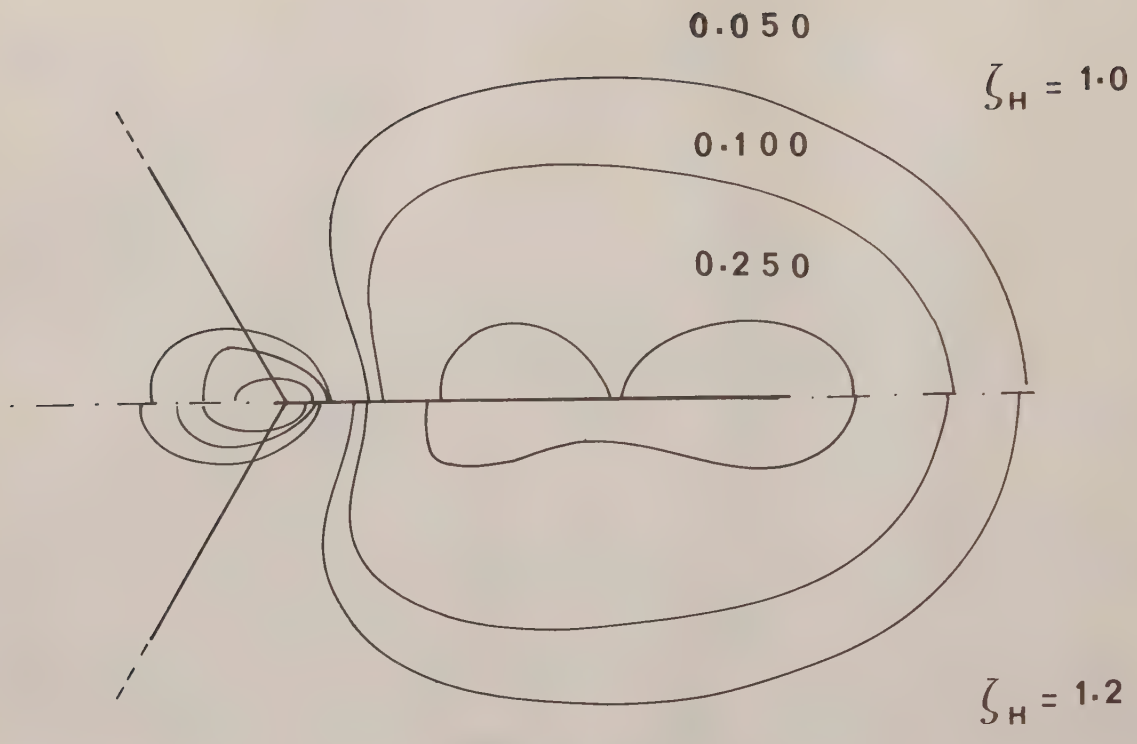

0.050
ζ_H = 1.0
0.100
0.250
ζ_H = 0.8
C-H
ζ_H = 1.0
0.050
0.100
0.250
ζ_H = 0.8
C-H*

Figure 2


0.050
ζ_H = 1·0
0·100
0·250
ζ_H = 1·2
C–H

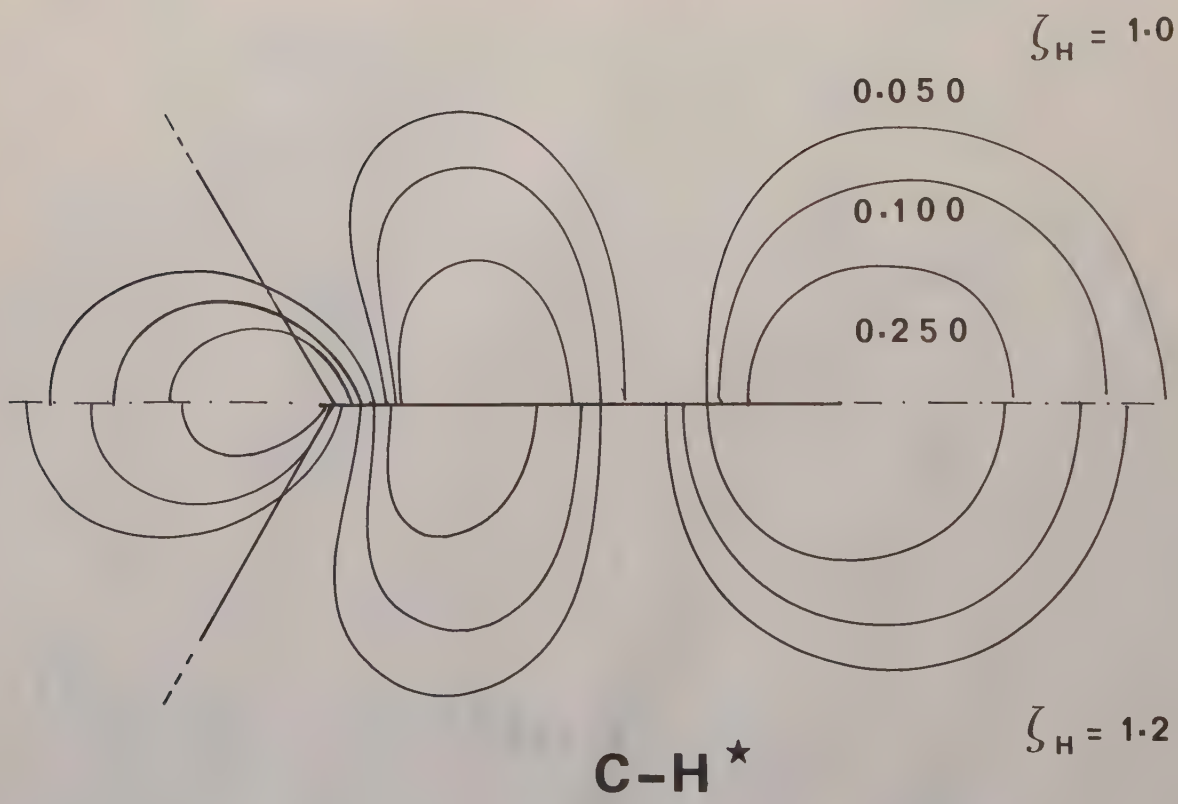

ζ_H = 1·0
0·050
0·100
0·250
ζ_H = 1·2
C–H*

Figure 3

a) Ecart hyperfin dû au proton

Dans le tableau 7, nous avons porté les rapports $K = a(\zeta_H)/a(\zeta_H = 1,0)$ ce qui revient à faire le rapport des valeurs de la densité de spin au point noyau considéré. Ce rapport ne permet pas de dégager une relation simple entre $a(\zeta_H)$ et ζ_H : au lieu d'être proportionnel au cube de la charge nucléaire effective comme pour un atome hydrogénoïde, $a(\zeta_H)$ semble varier linéairement avec ζ_H, K restant voisin de ζ_H. La constante multiplicative utilisée pour ajuster les résultats théoriques aux valeurs expérimentales ne saurait donc être le cube d'un exposant orbital ζ_H supposé "optimum".

Nous donnons ici l'analyse de la contribution de polarisation de spin calculée dans la base des états excités construits à partir des orbitales moléculaires localisées. Cette représentation de la fonction d'onde permet de discuter les contributions aux écarts hyperfins apportées par l'excitation des différentes liaisons du radical. Comme cela a déjà été montré précédemment, le terme prépondérant (90 %) au couplage a_{H_i} provient de l'excitation de la liaison CH_i vers l'antiliante correspondante [6].

$$\rho(\vec{H}_i) = -2 \frac{< CH_i, \varphi_u/\varphi_u, CH_i^* >}{e_{CH_i} - e_{CH_i^*} + J_{ii^*} - K_{iu} - K_{i^*u}} \cdot CH_i(\vec{H}_i).CH_i^*(\vec{H}_i) \qquad (5)$$

Le détail des différents facteurs intervenant dans cette contribution est donné dans le tableau 8.

L'examen du tableau 8 montre que quelle que soit la valeur de l'exposant orbital de l'hydrogène choisie pour le calcul l'excitation de la liaison $CH_i \rightarrow CH_i^*$ représente toujours le terme prépondérant à la densité de spin. Cette contribution évolue plus rapidement en fonction de ζ_H que la contribution totale, mais ne laisse cependant pas apparaître de proportionnalité à ζ_H^3. Les différentes intégrales biélectroniques contenues dans la relation 5 ne sont pratiquement pas affectées par les variations d'exposants ζ_H, ainsi que le montrent les rapports aux valeurs calculées pour l'exposant de référence $\zeta_H = 1,00$. La valeur de l'énergie associée à la fonction de liaison CH_i n'est pas modifiée alors que l'énergie de l'orbitale antiliante CH_i^* est beaucoup plus sensible aux variations de ζ_H. Il en résulte une diminution du coefficient C(I) caractéristique de l'état monoexcité $CH_i \rightarrow CH_i^*$ dans le développement en série de perturbation quand ζ_H augmente. La valeur de la fonction antiliante CH_i^* au point H_i croît beaucoup plus vite avec ζ_H que celle de la fonction CH_i au même point. Il en résulte une forte augmentation du produit $CH_i(\vec{H}_i).CH_i^*(\vec{H}_i)$.

Le facteur prépondérant dans l'évolution de la densité de spin calculée par perturbation est donc la distribution $CH_i.CH_i^*$ au niveau du proton.

b) Ecart hyperfin dû au carbone-13

Dans le tableau 9, nous avons rassemblé les principales contributions à l'écart hyperfin dû au carbone-13. Bien que les états excités soient construits à partir d'orbitales moléculaires localisées, il n'est pas possible de se limiter ici à l'analyse d'une seule contribution comme nous l'avons fait pour l'écart hyperfin a_H. Par ailleurs l'utilisation d'une base double zeta fournit un jeu d'orbitales

virtuelles qui après localisation donne, en plus des orbitales antiliantes un certain nombre d'orbitales pseudo-Rydberg [6] dont la signification physique est difficile à préciser.

Aucun terme n'apparaît prépondérant et le résultat final provient d'une compensation entre les contributions positives et négatives. D'une manière générale, ces deux contributions diminuent lorsque ζ_H augmente, la contribution négative représentant toujours approximativement 70 % de la contribution positive.

La contribution positive est la plus facile à analyser puisque seuls interviennent dans ce cas les états excités CH → CH*. Quel que soit l'exposant orbital ζ_H, l'excitation des liaisons CH_i vers les antiliantes correspondantes CH_{i*} fournit entre 54 et 55 % de la contribution, le reste provenant des excitations croisées $CH_i \rightarrow CH_{j*}$.

La contribution négative est essentiellement constituée (80 %) par des excitations vers des orbitales pseudo-Rydberg. On peut distinguer deux parties :

- L'excitation de la couche interne du carbone vers les niveaux pseudo-Rydberg et les antiliantes CH_{i*}. Elle fournit en moyenne 70 % de la contribution négative totale et reste pratiquement constante quel que soit ζ_H.

- L'excitation des liaisons CH_i vers les niveaux pseudo-Rydberg qui est plus sensible aux variations de ζ_H.

Le rôle prépondérant joué par les niveaux pseudo-Rydberg, dans la contribution négative à la densité de spin, peut expliquer l'inaptitude des bases minimales à donner des écarts hyperfins corrects pour les atomes lourds [4][17]. En effet, ce type de base ne peut fournir de par sa nature, que des orbitales virtuelles antiliantes dont la contribution ne représente ici que 20 % de la contribution négative totale. Quant aux méthodes semi-empiriques qui ne tiennent compte que des électrons de valence, elles apparaissent fondamentalement inadaptées au calcul des couplages avec les atomes lourds. L'accord numérique obtenu ne doit être considéré que comme le résultat d'une paramétrisation appropriée au type de radical étudié [2)].

2° - Radical vinyle

Dans le tableau 10, nous avons rassemblé les contributions de délocalisation et de polarisation de spin aux écarts hyperfins du vinyle, leur évolution en fonction de l'exposant ζ_H étant traduite par le paramètre K défini précédemment. Les résultats théoriques obtenus après perturbation dans la base des fonctions localisées conduisent à une attribution correcte, en grandeur et en signe, des différents couplages. Dans la base des fonctions S.C.F., on obtient également une attribution correcte sauf pour le carbone C_2 car, dans ce cas, la contribution de la polarisation de spin est trop faible. Nous ne discuterons ici que l'influence de l'exposant orbital sur les écarts hyperfins calculés, l'analyse structurale détaillée des couplages étant donnée par ailleurs [6].

---

2) Par exemple, la méthode INDO qui donne des valeurs correctes de a_N dans le cas des radicaux anions dérivés des azines est incapable de reproduire, avec le même jeu de paramètres, l'écart hyperfin dû à l'azote dans les nitroxydes.

a) Ecarts hyperfins dûs aux protons

D'une façon générale, les deux contributions de délocalisation et de polarisation de spin augmentent avec l'exposant ζ_H. Quelle que soit la position du proton dans l'édifice moléculaire, la contribution de la polarisation de spin calculée à partir des orbitales localisées est plus sensible aux variations de ζ_H que la contribution de la délocalisation. Aucune relation simple n'apparaît entre l'une ou l'autre de ces deux contributions et l'exposant orbital ζ_H. En tout état de cause l'utilisation d'exposants particuliers pour l'hydrogène conduit à un changement des valeurs numériques calculées mais ne modifie pas de façon significative l'importance relative des contributions directe et indirecte aux écarts hyperfins. Le détail de la contribution prépondérante de la polarisation de spin aux écarts hyperfins a_H est donné dans le tableau 11. Comme dans le radical méthyle, l'intégrale biélectronique $\langle CH_i, \varphi_u | \varphi_u, CH_i^* \rangle$ n'est pratiquement pas affectée par les variations de l'exposant ζ_H. La différence d'énergie entre l'état excité $CH_i \rightarrow CH_i^*$ ainsi que la valeur du produit $CH_i(\vec{H}_i).CH_i^*(\vec{H}_i)$ sont plus sensibles à ζ_H, ce qui provient essentiellement, comme dans le méthyle, de la modification de l'état excité.

Dans les méthodes semi-empiriques, on prend souvent comme densité de spin, le carré du coefficient de l'atome considéré dans l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié ou l'indice de population partielle n_u correspondant [10][11].

Comme le montre le tableau 12, la variation de la densité de spin à l'ordre zéro $\rho^{(0)}$ en fonction de l'exposant orbital de l'hydrogène ne peut être assimilée à la variation correspondante de l'indice de population partielle n_u.

De plus, le rapport des indices de populations partielle n_u de deux hydrogènes n'est pas égal au rapport des densités de spin $\rho^{(0)}$ calculées "ab initio" quelle que soit la valeur de ζ_H. Par contre, ces deux rapports se conservent au cours des variations d'exposants. Il est intéressant de noter que le rapport des indices de population partielle sur H_a et H_b est pratiquement égal au rapport des couplages expérimentaux.

Ce dernier point permet de mieux comprendre le bon accord avec l'expérience obtenu dans les études semi-empiriques que nous avons réalisées précédemment en utilisant cette approximation de la densité de spin. Cependant, pas plus que pour la densité de spin, on ne peut dégager une relation simple en fonction de ζ_H et certainement pas une relation en ζ_H^3.

b) Ecarts hyperfins dûs aux carbones-13

Nous avons rassemblé dans les tableaux 13 et 14 les principales contributions aux écarts hyperfins dûs aux carbones-13 C_1 et C_2. La variation d'exposant ζ_H ne modifie pas sensiblement la valeur des différentes contributions aux écarts hyperfins.

L'analyse des tableaux précédents révèle une grande différentiation des deux atomes de carbone. La densité de spin sur chacun des carbones est une somme de trois termes :

- un terme d'ordre zéro, D_o (délocalisation), de signe positif ;
- un terme de polarisation de spin, P_+, de signe positif ;
- un terme de polarisation de spin, P_-, de signe négatif.

Les contributions à l'écart hyperfin du carbone radicalaire sont résumées par le schéma ci-dessous :

	Terme	Contribution principale	ordre de grandeur
Atome C_1	$P_-(C_1)$	$1s_{C_1} \rightarrow$ états excités	$-\frac{3}{12} D_o(C_1)$
	$P_+(C_1)$	$i \rightarrow i^*$	$\frac{4}{12} D_o(C_1)$
	$D_o(C_1)$		$\frac{12}{12} D_o(C_1)$
	total		$\frac{13}{12} D_o(C_1)$

dans lequel i représente toute liaison centrée sur le carbone radicalaire et i* son antiliante. On en conclut que l'écart hyperfin dû au carbone radicalaire sera positif, sa valeur voisine de celle que l'on obtiendrait en ne considérant que le terme d'ordre zéro et que tout calcul effectué en base minimale exaltera cette valeur, puisque le terme P_- sera négligé.

Les contributions à l'écart hyperfin du carbone non radicalaire peuvent être résumées suivant le même schéma :

	Terme	Contribution principale	ordre de grandeur
Atome C_2	$P_-(C_2)$	$j \rightarrow j^*$	$\frac{6}{6} P_-(C_2)$
	$P_+(C_2)$	$j \rightarrow 1^*$	$-\frac{3}{6} P_-(C_2)$
	$D_o(C_2)$		$-\frac{2}{6} P_-(C_2)$
	Total		$\frac{1}{6} P_-(C_2)$

dans lequel j,1 sont des liaisons distinctes centrées sur le carbone C_2 et j*,1* leurs antiliantes. Il s'ensuit que l'écart hyperfin dû au carbone C_2 sera négatif et peu affecté par l'absence de couches internes dans la base. Il est à noter que la contribution à P_- de l'excitation $C_2H_A \rightarrow C_2H_A^*$, provenant de la liaison qui est en position trans par rapport à la direction de l'orbitale de valence contenant l'électron non apparié, est le double de la contribution de l'excitation $C_2H_B \rightarrow C_2H_B^*$ ce qui correspond au rapport des valeurs des intégrales biélectroniques correspondantes :

$$< C_2H_A, \varphi u \,|\varphi u, C_2H_A^* > / < C_2H_B, \varphi u \,|\varphi u, C_2H_B^* > \qquad \text{(tableau 11)}$$

et de ce fait au rapport des contributions de polarisation de spin aux écarts hyperfins a_{H_A}/a_{H_B}.

IV - CONCLUSION

Au terme de cette étude nous pouvons dégager un certain nombre de remarques au sujet de l'influence de l'exposant orbital de l'atome d'hydrogène sur les facteurs énergétiques et les valeurs des écarts hyperfins obtenues pour les radicaux libres simples. Comme pour les systèmes à couches complètes, l'énergie minimale est obtenue pour un exposant ζ_H compris entre 1.10 et 1.20. Par contre les écarts hyperfins $a_{^{13}C}$ dûs aux carbones sont assez peu affectés par la variation d'exposant orbital, ainsi d'ailleurs que le centre de gravité des liaisons CH. D'autre part, ces écarts hyperfins dépendent d'une façon critique, sur le carbone radicalaire, d'une compensation entre contributionspositives et négatives à la polarisation de spin ; à ce sujet, il faut souligner le rôle prépondérant de la couche interne qui apporte une contribution négative totale égale à 70 % de la contribution positive totale. Il apparaît donc nécessaire d'inclure systématiquement les fonctions 1s pour le calcul de l'écart hyperfin dû à un atome lourd.

Enfin, l'influence de l'exposant ζ_H est importante pour la détermination des écarts hyperfins dûs aux hydrogènes. En effet, la valeur de la fonction d'onde au niveau des hydrogènes est très sensible aux variations d'exposant orbital ζ_H. C'est ainsi que la distribution $CH_i.CH_i*$ au point H_i devient le facteur prépondérant dans la contribution à la densité de spin que l'on calcule par perturbation au niveau de l'hydrogène H_i et la valeur $\zeta_H = 1.0$ est celle qui permet le meilleur accord entre écarts hyperfins a_H, théoriques et expérimentaux. D'une façon générale, la variation de l'exposant orbital de l'atome d'hydrogène affecte peu l'état fondamental, mais conduit à des modifications notables de l'état excité et l'écart hyperfin a_H croît linéairement avec ζ_H au lieu d'être proportionnel à ζ_H^3.

Tableau 1

Base gaussienne 9s,5p/4s contractée 4s,2p/2s

	Type	Exposants orbitaux	Coefficients de contraction
Carbone	s	4232.61	0.002336
	s	634.882	0.017884
	s	146.097	0.086818
	s	42.4974	0.298521
	s	14.1892	0.686791
	s	5.14773	0.772924
	s	1.96655	0.257253
	s	0.49624	1.0
	s	0.15331	1.0
	p	18.1557	0.039196
	p	3.98640	0.244143
	p	1.14293	0.816773
	p	0.35945	0.668140
	p	0.11460	0.417933
Hydrogène	s	13.3615	0.032828
	s	2.01330	0.231208
	s	0.453757	0.817238
	s	0.123317	1.0

Tableau 2

Energies S.C.F. du radical méthyle (u.a.)

	Base d'orbitales gaussiennes					Base de Slater
Exposant Slater de référence ζ_H	0.80	1.00	1.10	1.15	1.20	Double-Zeta [a]
Energies orbitales 1 a'_1	- 11.2397	- 11.2246	- 11.2245	- 11.2255	- 11.2267	- 11.224
2 a'_1	- 0.9058	- 0.8987	- 0.9003	- 0.9015	- 0.9028	- 0.902
2 e'	- 0.5743	- 0.5696	- 0.5700	- 0.5706	- 0.5714	- 0.571
1 a''_2	- 0.3957	- 0.3836	- 0.3842	- 0.3853	- 0.3865	- 0.387
Potentiel d'ionisation (eV)	10.8	10.4	10.4	10.5	10.5	10.5
Energie cinétique	39.3758	39.4954	39.5192	39.5251	39.5282	-
Energie de répulsion électronique	22.1965	22.3110	22.3101	22.3025	22.2930	-
Energie totale	- 39.5032	- 39.5426	- 39.5469	- 39.5472	- 39.5469	- 39.547
Valeurs expérimentales [b]						
Energie totale : - 39.847						
Potentiel d'ionisation : 9.95						

a) S.Y. CHANG, E.R. DAVIDSON et G. VINCOW, J. Chem. Phys., 52, 1740 (1970)

b) F.P. LOSSING, K.U. INGOLD et I.H.S. HENDERSON, J. Chem. Phys., 22, 621 (1954).

Tableau 3

Energies S.C.F. du radical vinyle (u.a.)

Exposant Slater de référence ζ_H			Base d'orbitales Gaussiennes 0.80	1.00	1.15
Energies orbitales	1a'	σ	- 11.2852	- 11.2714	- 11.2716
	2a'	σ	- 11.2711	- 11.2573	- 11.2567
	3a'	σ	- 1.0436	- 1.0327	- 1.0330
	4a'	σ	- 0.7745	- 0.7694	- 0.7707
	5a'	σ	- 0.6283	- 0.6242	- 0.6248
	6a'	σ	- 0.5901	- 0.5858	- 0.5867
	7a'	open shell	- 0.4358	- 0.4256	- 0.4246
	1a"	π	- 0.3981	- 0.3876	- 0.3876
Energie cinétique			77.0553	77.1855	77.2181
Energie de répulsion électronique			52.9439	53.1199	53.1202
Energie totale			- 77.3121	- 77.3531	- 77.3580

Tableau 4

Analyse de population du radical méthyle

		0.80	1.00	1.10	1.15	1.20
q	H	0.9234	0.8027	0.7715	0.7654	0.7646
	C	6.2297	6.5920	6.6856	6.7037	6.7063
n	C-H	0.8113	0.7749	0.7627	0.7612	0.7621
	H-H	-0.0033	- 0.0200	- 0.0238	- 0.0242	- 0.0240

Tableau 5 : Analyse de population du radical vinyle

		0.80	1.00	1.15
q	H_1	0.8729	0.7507	0.7177
	H_a	0.8984	0.7764	0.7419
	H_b	0.8889	0.7648	0.7288
	C_1	6.1296	6.2449	6.2639
	C_2	6.2102	6.4632	6.5477
n	C_1-H_1	0.7571	0.7235	0.7079
	C_2-H_a	0.7716	0.7607	0.7526
	C_2-H_b	0.8055	0.7927	0.7848
	C_1-C_2	1.3016	1.1875	1.1623

Tableau 6 : Position du centre de gravité de la liaison C-H (u.a)

ζ_H	0.80	1.00	1.15	1.20
d_{C-G}	1.403	1.372	1.357	1.356
Distance C-H = 2.039 u.a.				

Tableau 7 : Ecarts hyperfins du radical méthyle (Oe.)

ζ_H / ζ^3_H		0.80 / 0.512		1.00 / 1.00		1.10 / 1.331		1.15 / 1.521		1.20 / 1.728		Exptl.
		a_N	K	a_N	K	a_N	K	a_N	K	a_N	K	
H	Polarisation	-23.96	0.77	-31.03		-34.16	1.10	-35.49	1.14	-36.69	1.18	-23.04
		-20.86	0.84	-24.63		-25.54	1.03	-25.73	1.04	-25.75	1.04	
^{13}C	polarisation	39.77	1.28	31.04		27.43	0.88	25.80	0.83	24.42	0.78	38.34
		13.07	1.35	9.67		9.49	0.98	9.32	0.96	9.28	0.95	

Tableau 8

Détail de la contribution prépondérante à la polarisation de spin sur l'hydrogène dans le radical méthyle (u.a.).

ζ_H	0.80		1.00	1.10		1.15		1.20	
Contribution totale	-0.0150	0.77	-0.0194	-0.0214	1.10	-0.0222	1.14	-0.0230	1.18
Contribution $CH_i \rightarrow CH_i^*$	-0.0145	0.72	-0.0200	-0.0230	1.15	-0.0242	1.21	-0.0253	1.26
$\langle CH_i, \varphi_u \mid \varphi_u, CH_i^* \rangle = N$	0.0289	0.99	0.0292	0.0294	1.01	0.0295	1.01	0.0296	1.01
$e(CH_i^*)$	0.7241	0.86	0.8381	0.8702	1.04	0.8840	1.05	0.8949	1.07
$e(CH_i)$	-0.6848	1.01	-0.6793	-0.6801	1.00	-0.6809	1.00	-0.6818	1.00
$J(CH_i, CH_i^*)$	0.6497	0.95	0.6837	0.6910	1.01	0.6932	1.01	0.6947	1.02
$K(\varphi_u, CH_i^*)$	0.0275	1.01	0.0273	0.0269	0.99	0.0268	0.98	0.0266	0.97
$K(\varphi_u, CH_i)$	0.0418	1.01	0.0419	0.0421	1.00	0.0422	1.01	0.0423	1.01
Total dénominateur : D	0.8285	0.92	0.9030	0.9288	1.03	0.9406	1.04	0.9510	1.05
$C_I = \frac{N}{D}$	0.0349	1.08	0.0323	0.0317	0.98	0.0314	0.97	0.0311	0.96
$CH_i(\vec{H}_i)$	0.3780	0.88	0.4278	0.4445	1.04	0.4511	1.05	0.4567	1.07
$CH_i^*(\vec{H}_i)$	-0.5479	0.76	-0.7250	-0.8151	1.12	-0.8552	1.18	-0.8901	1.23
$CH_i(\vec{H}_i).CH_i^*(\vec{H}_i)$	-0.2071	0.67	-0.3102	-0.3623	1.17	-0.3858	1.24	-0.4065	1.31

Tableau 9

Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur le carbone dans le radical méthyle (u.a.).

ζ_H	0.80	1.00	1.10	1.15	1.20
$CH_i \rightarrow CH_i^*$	0.0514	0.0463	0.0438	0.0427	0.0418
$CH_i \rightarrow CH_j^*$	0.0218	0.0194	0.0182	0.0176	0.0172
Contribution positive	0.2850	0.2553	0.2406	0.2337	0.2286
$CH_i \rightarrow C_s\ r_y$	-0.0030	-0.0031	-0.0031	-0.0030	-0.0030
$CH_i \rightarrow C_p\ r_y$	-0.0160	-0.0148	-0.0136	-0.0131	-0.0130
1s C $\rightarrow C_p\ r_y$	-0.0057	-0.0081	-0.0096	-0.0102	-0.0102
1s C $\rightarrow CH_i^*$	-0.0122	-0.0116	-0.0110	-0.0106	-0.0104
1s C $\rightarrow C_s\ r_y$	-0.0812	-0.0783	-0.0783	-0.0786	-0.0792
Contribution négative	-0.1827	-0.1749	-0.1710	-0.1689	-0.1686
Total	0.1023	0.0804	0.0696	0.0648	0.0600
Contribution polarisation de spin	0.0992	0.0774	0.0684	0.0644	0.0609

Tableau 10

Ecarts hyperfins du radical vinyle (Oe.)

ζ_H / ζ_H^3	0.80 / 0.512		1.00 / 1.00		1.15 / 1.521		Expl.
	a_N	K	a_N	K	a_N	K	
délocalisation	17.08	0.84	20.29		21.58	1.06	
polarisation	-9.90	0.78	-12.77		-14.16	1.11	
	-8.67	0.83	-10.49		-10.82	1.03	
H_1 Total	7.18	0.95	7.52		7.42	0.99	13.3
	8.41	0.86	9.80		10.76	1.10	
délocalisation	17.73	0.86	20.72		22.05	1.06	
polarisation	12.67	0.75	16.84		19.76	1.17	
	11.34	0.81	14.04		14.83	1.06	
H_A Total	30.40	0.81	37.56		41.81	1.11	68.5
	29.07	0.84	34.76		38.88	1.12	
délocalisation	11.20	0.85	13.20		14.20	1.08	
polarisation	7.19	0.72	10.00		12.09	1.21	
	6.29	0.77	8.16		8.50	1.04	
H_B Total	18.39	0.79	23.20		26.29	1.13	34.2
	17.49	0.82	21.36		22.70	1.06	
délocalisation	121.06	1.02	118.89		119.09	1.00	
polarisation	5.73	1.24	4.63		3.94	0.85	
	8.62	1.10	7.81		7.89	1.01	
C_1 Total	126.79	1.03	123.52		123.03	1.00	107,57
	129.68	1.02	126.70		126.98	1.00	
délocalisation	11.10	1.00	11.14		11.02	0.99	
polarisation	-16.44	1.05	-15.67		-15.13	0.97	
	-9.38	1.04	-9.00		-9.14	1.02	
C_2 Total	-5.34	1.18	-4.53		-4.11	0.91	-8.55
	1.72	0.80	2.14		1.88	0.88	

Tableau 11 - Contributions prépondérantes à la polarisation de spin sur les hydrogènes du radical vinyle (u.a.).

H	0.80	K	1.00	1.15	K
Contribution totale	-0.0062	0.78	-0.0080	-0.0089	1.11
Contr. $CH_1 \rightarrow CH_1^*$	-0.0066	0.75	-0.0088	-0.0100	1.14
$\langle CH_1, \varphi_u \mid \varphi_u, CH_1^* \rangle$	0.0126	1.00	0.0125	0.0122	0.98
$E_{CH_1}^{CH_1^*} - E_o$	0.8420	0.90	0.9388	0.9997	1.06
$CH_1(\vec{H}_1).CH_1^*(\vec{H}_1)$ H_1	-0.2209	0.67	-0.3275	-0.4013	1.23
Contribution totale	0.0079	0.75	0.0106	0.0124	1.17
Contr. $CH_a \rightarrow CH_a^*$	0.0070	0.75	0.0094	0.0114	1.21
$\langle CH_a, \varphi_u \mid \varphi_u, CH_a^* \rangle$	-0.0131	0.97	-0.0135	-0.0138	1.02
$E_{CH_a}^{CH_a^*} - E_o$	0.7953	0.89	0.8893	0.9423	1.06
$CH_a(\vec{H}_a).CH_a^*(\vec{H}_a)$ H_a	-0.2129	0.68	-0.3116	-0.3865	1.24
Contribution totale	0.0045	0.71	0.0063	0.0076	1.21
Contr. $CH_b \rightarrow CH_b^*$	0.0040	0.71	0.0056	0.0068	1.21
$\langle CH_b \varphi_u \mid \varphi_u, CH_b^* \rangle$	-0.0071	0.95	-0.0075	-0.0078	1.04
$E_{CH_b}^{CH_b^*} - E_o$	0.7646	0.89	0.8596	0.9173	1.07
$CH_b(\vec{H}_b).CH_b^*(\vec{H}_b)$ H_b	-0.2175		-0.3201	-0.3965	1.24

Tableau 12 - Densité de spin S.C.F. et indices de population partielle dans le radical vinyle (u.a.).

	0.80		1.00		1.15	
	ρ^o	n_u	ρ^o	n_u	ρ^o	n_u
H_1	0.0107	0.0194	0.0127	0.0170	0.0135	0.0174
H_a	0.0111	0.0288	0.0130	0.0269	0.0138	0.0261
H_b	0.0070	0.0132	0.0083	0.0120	0.0089	0.0133

Tableau 13

Principales contributions (u.a.) à l'écart hyperfin du carbone radicalaire du vinyle.

ζ_H	0.80	1.00	1.20
$C_1\ C_2 \rightarrow C_1\text{-}C_2^*$	0.0310	0.0312	0.0310
$C_1\text{-}S_x^*$	0.0081	0.0082	0.0082
$C_1\text{-}C_2\ r_y$	0.0026	0.0025	0.0022
$C_2\text{-}H_B^*$	0.0021	0.0018	0.0017
$C_1\text{-}H_1^*$	0.0014	0.0016	0.0014
$C_1\ H_1 \rightarrow C_1\text{-}H_1^*$	0.0228	0.0190	0.0168
$C_1\text{-}S_x^*$	0.0072	0.0072	0.0074
$C_1\text{-}OS^*$	0.0064	0.0068	0.0070
$C_1\text{-}C_2^*$	0.0048	0.0052	0.0050
$C_1\text{-}C_2\ r_y$	0.0020	0.0018	0.0016
$C_2\text{-}H_B^*$	0.0015	0.0012	0.0012
Contribution positive	0.0899	0.0865	0.0845
$C_1\ C_2 \rightarrow C_1\ r_y$	-0.0027	-0.0028	-0.0028
$C_1\text{-}OS^*$	-0.0035	-0.0036	-0.0036
$C_1\ H_1 \rightarrow C_1\ r_y$	-0.0022	-0.0024	-0.0024
$C_1\text{-}OS^*$	-0.0040	-0.0034	-0.0033
$1s\ C_1 \rightarrow C_1\text{-}OS^*$	-0.0066	-0.0074	-0.0076
$C_1\ S_x^*$	-0.0046	-0.0046	-0.0048
$C_1\text{-}H_1^*$	-0.0055	-0.0050	-0.0046
$C_1\text{-}C_2^*$	-0.0084	-0.0086	-0.0084
$C_1\ r_y$	-0.0364	-0.0362	-0.0362
Contribution négative	-0.0739	-0.0740	-0.0737
Total	0.0160	0.0125	0.0108
Contribution polarisation de spin	0.0143	0.0115	0.0098
Contribution délocalisation	0.3019	0.2965	0.2970

Tableau 14

Principales contributions (u.a.) à l'écart hyperfin du carbone méthylénique.

ζ_H	0.80	1.00	1.20
C_1-C_2 → C_2-H_A*	0.0085	0.0080	0.0073
C_1-C_2 r_y	0.0064	0.0068	0.0068
C_2 r_y	0.0026	0.0025	0.0024
C_2-H_A → C_2-H_B*	0.0080	0.0068	0.0060
C_1-C_2 r_y	0.0035	0.0038	0.0034
C_2-H_B → C_1-C_2*	0.0062	0.0064	0.0064
C_2-H_A*	0.0035	0.0026	0.0024
C_1-C_2 r_y	0.0024	0.0025	0.0023
C_1-H_1 → C_2H_B*	0.0013	0.0010	0.0010
1s C_2 → C_2 r_y	0.0013	0.0012	0.0012
Contribution positive	0.0437	0.0416	0.0392
C_1-H_1 → C_2-H_A*	-0.0013	-0.0011	-0.0010
C_2-H_B → C_1-C_2 r_y	-0.0013	-0.0014	-0.0014
C_2-H_B*	-0.0129	-0.0118	-0.0110
C_2-H_A → C_1-C_2 r_y	-0.0028	-0.0029	-0.0028
C_1-C_2*	-0.0039	-0.0040	-0.0040
C_2-H_A*	-0.0224	-0.0202	-0.0186
C_1-C_2 → C_1 S_x*	-0.0010	-0.0012	-0.0011
C_1-C_2 r_y	-0.0018	-0.0018	-0.0016
C_2 S_x*	-0.0024	-0.0025	-0.0024
C_2-H_B*	-0.0110	-0.0090	-0.0082
C_1-C_2*	-0.0254	-0.0262	-0.0261
Contribution négative	-0.0862	-0.0811	-0.0782
Total	-0.0425	-0.0395	-0.0390
Contribution polarisation de spin	-0.0410	-0.0390	-0.0377
Contribution délocalisation	0.0277	0.0278	0.0275

BIBLIOGRAPHIE

[1] KOLOS W., ROOTHAAN C.C.J
Rev. Mod. Phys., 32(2), 205 (1960)

[2] SWITKES E., STEVENS R.M., LIPSCOMB W.N.
J. Chem. Phys., 51, 5229, (1969)

[3] STEVENS R.M.
J. Chem. Phys., 52, 1397 (1970)

[4] CHANG S.Y., DAVIDSON E.R., VINCOW G.
J. Chem. Phys. 52, 1740 (1970)

[5] MILLIE P., BERTHIER G.
Int. J. Quant. Chem., 2 s, 67, (1968)

[6] MILLIE P., LEVY B., BERTHIER G.
Int. J. Quant. Chem. 6, 155, (1972)

[7] ROOTHAAN C.C.J.
Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960)

[8] FOSTER J.M., BOYS S.F.
Rev. Mod. Phys., 32, 300 (1960)

[9] MULLIKEN R.S.
J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955)

[10] Mc CONNELL H.M., CHESNUT D.B.
J. Chem. Phys., 28, 107 (1958)

[11] ELLINGER Y., RASSAT A., SUBRA R.
J. Chim. Phys., 68, 730 (1971)

[12] EPSTEIN P.S.
Phys. Rev., 28, 695 (1926)

[13] NESBET R.K.
Proc. Roy. Soc., A.230, 312 (1955)

[14] HUZINAGA S.
J. Chem. Phys., 42, 1293 (1965)

[15] DAVID D.J., MELY B.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 17, 145 (1970)

[16] DAVID D.J.
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 19, 203 (1970)

[17] CHANG S.Y., DAVIDSON E.R., VINCOW G.
J. Chem. Phys., 49, 529 (1968).

Chapitre VI

ETUDE THEORIQUE DES CONSTANTES DE COUPLAGE USUELLEMENT RENCONTREES DANS LES RADICAUX LIBRES ORGANIQUES SIMPLES

RADICAUX METHYLE, ETHYLE ET n-PROPYLE

I - INTRODUCTION

La série des trois premiers radicaux hydrocarbonés simples que nous nous proposons d'examiner présente le double intérêt d'avoir été étudiée expérimentalement [1,2] et d'englober la plupart des constantes de couplage que l'on peut mesurer en résonance paramagnétique électronique.

Elle recouvre en effet trois types de couplages pour le carbone-13, à savoir l'écart hyperfin dû au carbone radicalaire, celui provenant du carbone en α et enfin l'écart hyperfin dû au carbone en β. D'autre part elle recouvre également trois types de couplages sur les hydrogènes, à savoir les couplages des hydrogènes en α, β et γ du centre radicalaire.

La base d'orbitales atomiques utilisée est une base de fonctions gaussiennes se ramenant par contraction à des orbitales du type double-dzeta. L'exposant orbital de l'atome d'hydrogène a été choisi égal à un, conformément aux résultats de l'étude préalable que nous en avons faite.

Dans le calcul de l'énergie il a été tenu compte de la correction apportée par un traitement de perturbation au second ordre; tandis que la densité de spin a été calculée comme la superposition d'une contribution directe de délocalisation et d'une contribution indirecte de polarisation de spin. Le calcul de perturbation a été effectué en se limitant aux configurations monoexcitées utilisées pour le calcul de la polarisation de spin.

Le centre radicalaire, constitué par l'atome de carbone et les trois liaisons qui s'y rattachent, a été supposé plan dans toute la série. Nous nous sommes essentiellement attachés à suivre la dépendance géométrique des écarts hyperfins en fonction de la disposition des noyaux par rapport au centre radicalaire et à l'orbitale χ contenant la majeure partie de l'électron non apparié.

II - DONNEES GEOMETRIQUES

Les distances, angles et axes utilisés sont représentés sur les figures 1, 2, 3 pour les radicaux méthyle, éthyle et n-propyle.

Le radical éthyle est étudié dans deux conformations, I et II (figure 2). Dans la conformation I, un des hydrogènes est éclipsé avec l'orbitale 2p contenant

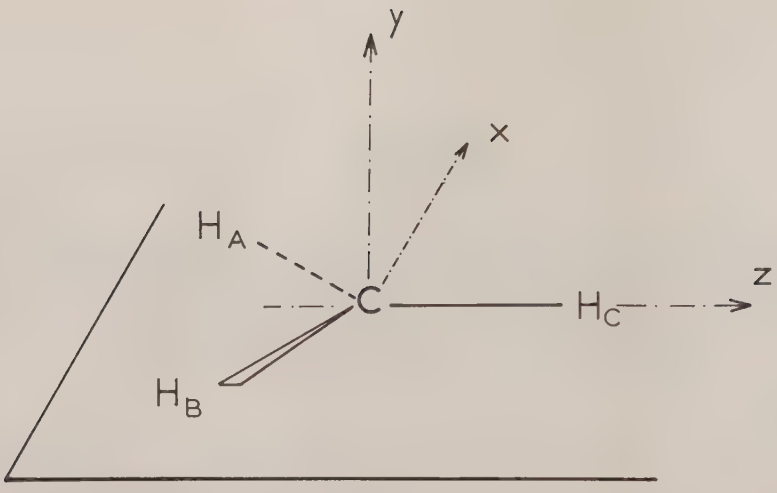
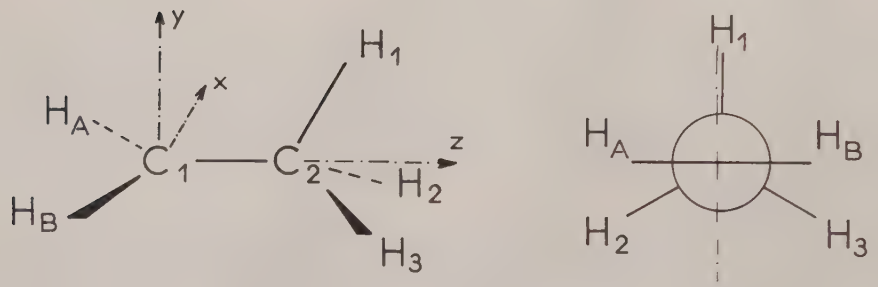
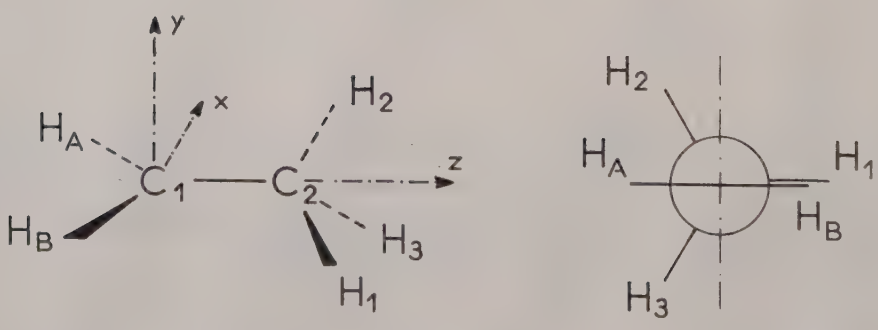


Figure 1 - Radical Méthyle CH = 1.079 Å
HCH = 120°.



Conformation I



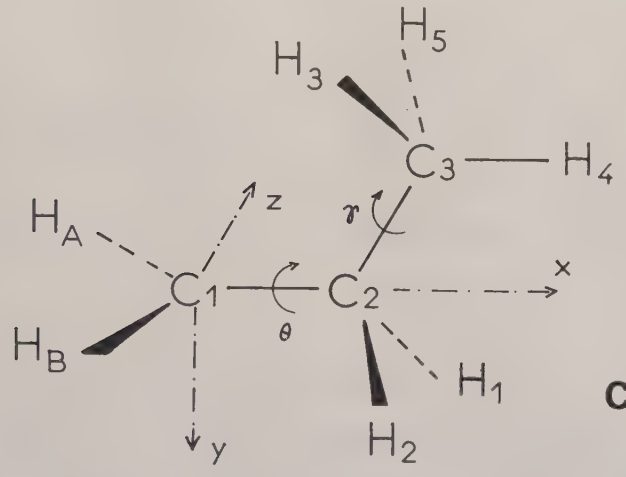
Conformation II

Figure 2 - Radical Ethyle : Géométrie et conformations
CH = 1.093 Å
CC = 1.534 Å
$H_A\ C_1\ H_B$ = 120°
CCH = HCH= 109°,75

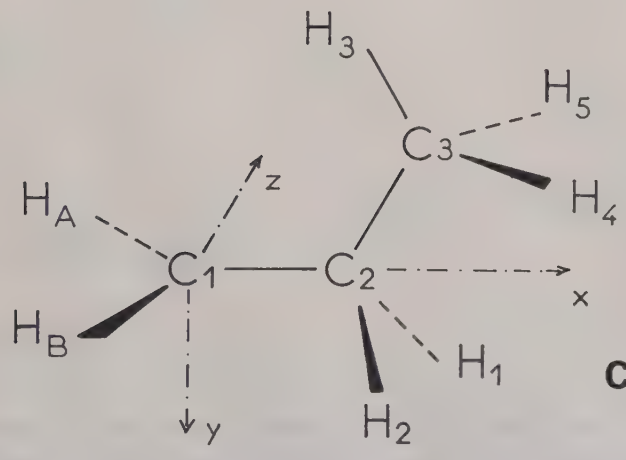
la majeure partie de l'électron non apparié tandis que dans II, un des hydrogènes est dans le plan nodal de cette orbitale.

Le radical n-propyle est étudié dans huit conformations définies par deux paramètres : l'angle θ_{Me} (figure 4) et la position Décalée ou Eclipsée des liaisons du groupement méthyle par rapport aux autres liaisons de la molécule (figure 3). L'angle γ qui permet de repérer la position d'un hydrogène en γ par rapport à l'axe C_2C_3 est défini sur la figure 5.

Les deux conformations de l'éthyle ont été obtenues par rotation autour de la liaison C_1C_2 des trois hydrogènes H_1,H_2,H_3 ; les quatre conformations du n-propyle (θ_{Me} = 0, -30, -90, -120°) ont été obtenues par rotation autour de la liaison C_1C_2 des hydrogènes H_A et H_B.

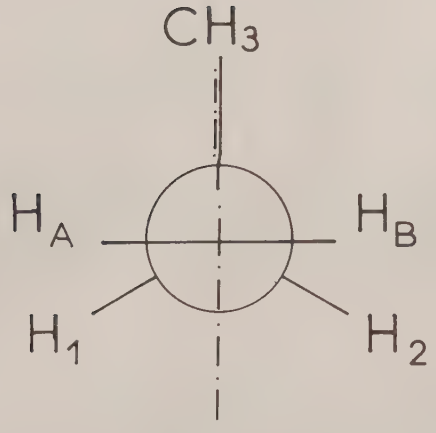


Conformation D

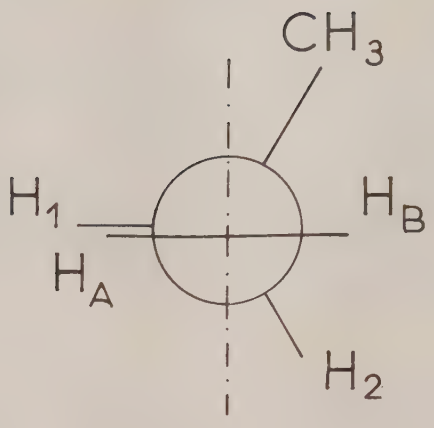


Conformation E

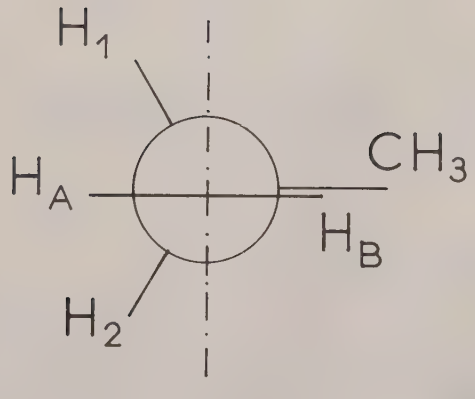
Figure 3 - Radical n-Propyle,
conformations (D,θ_{Me} = 0°) et (E,θ_{Me} = 0°).
CH = 1.093 Å
CC = 1.534 Å
$H_AC_1H_B$ = 120°
CCH = HCH = 109°,75.



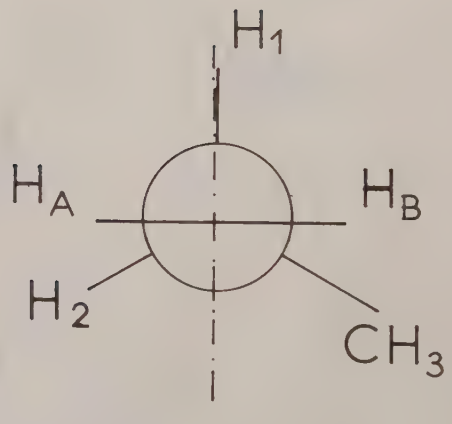
$\Theta_{Me} = 0$



$\Theta_{Me} = -30$



$\Theta_{Me} = -90$



$\Theta_{Me} = -120$

Figure 4

Vues de Newman du radical n-Propyle suivant la liaison C_1C_2. L'angle θ est l'angle entre, d'une part la perpendiculaire en C_1 au plan $H_AC_1H_B$ et, d'autre part le plan partant par la liaison C_1C_2 et l'atome dont on veut préciser la position

Cet angle est compté positivement dans le sens direct.

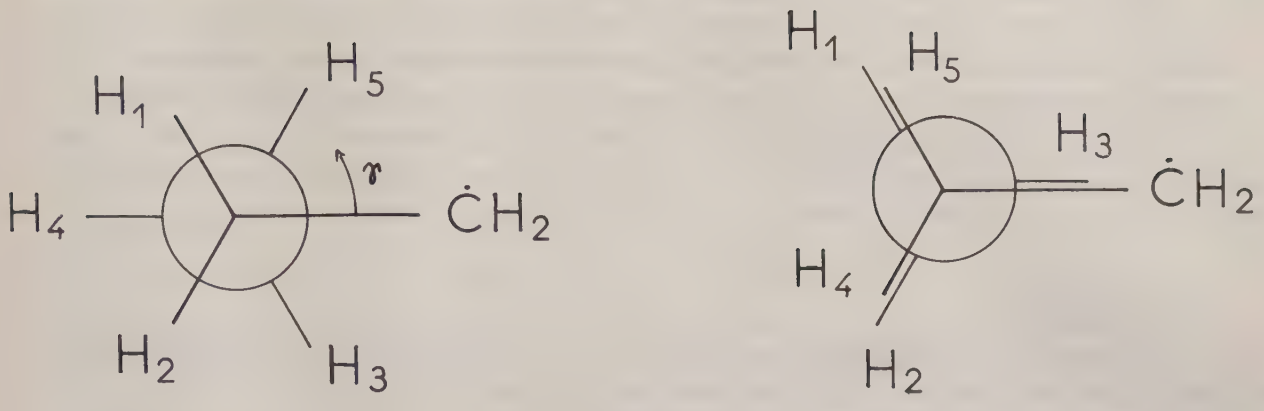


Figure 5

Vues de Newman du radical n-Propyle suivant la liaison C_2C_3.
L'angle γ est l'angle dièdre entre d'une part le plan $C_1C_2C_3$ et, d'autre part le plan passant par les carbones C_2,C_3 et l'atome en γ que l'on étudie.

Cet angle est compté positivement dans le sens direct.

III - ENERGIES S.C.F. ET CONFORMATIONS

Les différentes grandeurs énergétiques issues du calcul S.C.F., à savoir l'énergie cinétique, l'énergie de répulsion électronique, l'énergie S.C.F. électronique totale et l'énergie de l'orbitale représentant le premier potentiel d'ionisation (théorème de KOOPMANS) sont données pour chacun des trois radicaux.

D'autre part, nous avons calculé la correction à l'énergie que l'on peut obtenir par un calcul de perturbation du second ordre en se limitant aux configurations monoexcitées prises en compte pour le calcul de la polarisation de spin. Le calcul a été effectué de deux façons : soit en utilisant comme base de perturbation les orbitales moléculaires S.C.F. canoniques (délocalisées), soit les orbitales moléculaires quasi-localisées équivalentes.

1 - Radical méthyle

Les résultats sont portés dans le tableau 1. La correction au deuxième ordre à l'énergie est négative et faible. Elle ne représente que 1 à 2 °/₀₀ de l'énergie totale soit une correction à l'énergie de l'ordre de quatre kilocalories dans le cas présent. L'énergie de perturbation calculée en base d'orbitales quasi-localisées est supérieure, en valeur absolue de 0.00 104 u.a. à l'énergie calculée en base d'orbitales canoniques, ce qui se traduit par une stabilisation supplémentaire de 0,6 kilocalories de l'énergie totale.

2 - Radical éthyle

L'ensemble des résultats concernant les deux conformations de ce radical est

donné dans le tableau 2.

Le potentiel d'ionisation est identique pour les deux conformations et l'énergie totale, avant et après correction du deuxième ordre, est également identique pour les deux conformations. Il n'apparaît donc pas de barrière de rotation pour ce radical, comme on pouvait s'y attendre par raison de symétrie : symétrie d'ordre 3 du groupement méthyle associée à la symétrie C_{2v} du groupement méthylénique.

La correction au deuxième ordre à l'énergie est légèrement supérieure à la valeur calculée pour le méthyle ; elle est pratiquement indépendante de la conformation, améliorant l'énergie totale de 4 kilocalories environ.

3 - Radical n-Propyle

Nous avons rassemblé dans les tableaux 3 et 4 les différentes valeurs énergétiques calculées pour les huit conformations du radical n-Propyle.

Le potentiel d'ionisation est indépendant de la conformation et de plus, il a la même valeur que pour le radical éthyle. Il semble être constant dans cette série de radicaux (au potentiel d'ionisation du radical méthyle près). Qualitativement, ceci est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par spectrométrie de masse : le premier potentiel d'ionisation varie de 10,07 ± 0,1 eV à 8,67 ± 0.1 eV quand on passe du radical méthyle au radical éthyle [3], mais ne varie pratiquement plus dans la série des n-alkyles : 8,69 ± 0,05 eV pour le n-Propyle, 8,64 ± 0,05 eV pour le n-butyle [4].

La correction du second ordre à l'énergie apparaît comme une constante de la série, mis à part le radical méthyle qui présente une valeur légèrement plus faible. Quelle que soit la conformation du n-propyle l'énergie de perturbation est de l'ordre de 5 kilocalories. Elle est maximale lorsque le traitement de perturbation est effectué en base d'orbitales quasi-localisées.

La conformation d'énergie la plus basse est la conformation ($D, \theta_{Me} = -90°$) dans laquelle le groupement méthyle est décalé tandis que le groupement méthylénique est dans le plan des liaisons carbone-carbone. C'est d'ailleurs la conformation proposée comme étant la plus stable par KRUSIC et KOCHI [2] pour ce radical, d'après l'étude des spectres de résonance paramagnétique électronique ; leurs résultats peuvent également s'interpréter comme une oscillation entre les deux conformations énergétiquement équivalentes ($D, \theta_{Me} = -120$) et ($D, \theta_{Me} = -60$). Ces conformations ne diffèrent, dans le calcul, de la conformation d'énergie minimale que de 48 à 55 calories, suivant que l'on tient compte de l'énergie de perturbation ou non.

La conformation d'énergie la plus haute est la conformation ($\theta_{Me} = 0$; E) dans laquelle le groupement méthyle est en position éclipsée tandis que l'orbitale 2p contenant la majeure partie de l'électron non apparié est dans le plan passant par les trois atomes de carbone.

La barrière de rotation du groupement radicalaire $\dot{C}H_2$ est faible et en très bon accord avec la valeur expérimentale de 0,4 kilocalories [2][5]. Elle est de l'ordre de 0,3 kilocalories pour la conformation D. Dans la conformation E, il existe un double puits avec une première barrière de 0,2 kilocalories et une seconde de 0,05 kilocalories.

La barrière de rotation du groupement méthyle se situe aux environs de 4,7 kilocalories aussi bien pour la conformation $\theta_{Me} = 0$ que pour $\theta_{Me} = -90$. Cette

valeur est en bon accord avec les résultats obtenus par HOYLAND [6] pour le propane: barrière de 3,1 kilocalories pour le propane entièrement décalé et de 6,8 kilocalories pour le propane entièrement éclipsé.

Barrières de rotation du groupement méthylénique (Kcal.)

	SCF	SCF + correction (o.m. canoniques)	SCF + correction (o.m. localisées)
Barrière D	0.298	0.251	0.296
1ère barrière E	0.276	0.210	0.219
2ème barrière E	0.068	0.033	0.044

Barrières de rotation du groupement méthyle (Kcal.)

θ_{Me}	SCF	SCF + correction (o.m. canoniques)	SCF + correction (o.m. localisées)
0	4.700	4.678	4.667
-90	4.790	4.752	4.790

Pour conclure, nous soulignerons la supériorité des orbitales quasi-localisées dans le calcul de l'énergie de perturbation. En effet, la correction au deuxième ordre calculée en base d'orbitales quasi-localisées donne toujours un plus grand abaissement de l'énergie totale comme cela avait déjà été observé pour des calculs de systèmes à couches complètes [7].

L'amélioration apportée par la base quasi-localisée est d'environ 1 kilocalorie par rapport au calcul effectué en base canonique.

IV - ANALYSE DE POPULATION

Nous présentons une étude comparée des trois radicaux en considérant successivement l'atome radicalaire et les groupements en α, β et γ de celui-ci.

1 - Atome radicalaire

Les populations atomiques orbitales totales sont très voisines pour chacun des radicaux (tableau 5). La population $q(C_s)$ diminue quand la taille du radical augmente mais elle est très peu sensible aux variations conformationnelles.

L'indice de population partielle n_u (tableau 5), pris comme densité de spin dans les méthodes semi-empiriques [8], est très faible ou nul pour l'orbitale atomique C_s. Dans le n-propyle la population n_u des orbitales p_y et p_z varie avec l'angle θ_{Me} ; si l'on associe alors un "vecteur de valence libre" à une orbitale atomi-

que de type p, contenant la majeure partie de l'électron non apparié [9], le carré de ce vecteur représente la somme des densités de spin semi-empiriques dans les orbitales atomiques 2p de l'atome radicalaire. Cette somme diminue très faiblement dans la série ce qui traduit le caractère extrêmement localisé des radicaux alcoyles. Elle est indépendante de la conformation.

Les populations atomiques globales sur le carbone $\dot{C}$ (tableau 6) sont supérieures au nombre d'électrons de l'atome libre ($Z_C = 6$), mais l'écart diminue lorsque la taille du radical augmente.

2 - Atomes en α du carbone radicalaire

Les populations atomiques orbitales totales sont assez voisines pour le carbone C_α dans les deux radicaux (tableau 7). Pour les hydrogènes, ces populations valent environ 0.80 u.a., et elles sont donc inférieures à la valeur 1 u.a., correspondant à un hydrogène non-lié.

L'indice de population partielle n_u est nul ou très faible dans les orbitales atomiques s.

Les populations atomiques globales sur le carbone C_α (tableau 6) sont supérieures à six et diminuent quand la taille du radical augmente ; elles sont supérieures à la valeur qu'elles avaient sur le carbone $\dot{C}$. Enfin elles sont insensibles aux variations d'angle θ_{Me}, mais dépendent de l'angle γ.

Les populations de recouvrement carbone-carbone $\dot{C}\ C_\alpha$ (tableau 8) du n-propyle sont plus grandes que celles de l'éthyle. Elles suivent approximativement une loi de variation de type $\cos^2\theta_{Me}$; la population de recouvrement de la conformation E est toujours supérieure à celle de la conformation D.

Les populations de recouvrement carbone-hydrogène $\dot{C}\ H_\alpha$ ont des valeurs très voisines pour l'éthyle et le n-propyle et sont plus grandes que celles du méthyle (tableau 8).

Les populations de recouvrement entre atomes en α du carbone $\dot{C}$ sont toutes négatives et faibles (tableau 9). Les populations entre hydrogènes sont très stables dans la série et représentent en moyenne 50 % des populations $C_\alpha H_\alpha$.

3 - Atomes en β du carbone radicalaire

Tous les résultats numériques sont donnés en fonction du paramètre angulaire θ (figure 4).

Les populations atomiques orbitales totales du carbone C_β ne présentent pas de variation caractéristique en fonction des paramètres angulaires θ et γ (tableau 10).

Les indices de population partielle dans les orbitales s du carbone (tableau 10) et de l'hydrogène (tableau 11) suivent une loi de variation du type

$$A(\theta) = A(\theta=\pm 90) + [A(\theta=0) - A(\theta=90)] \cos^2\theta \qquad (1)$$

On peut donc s'attendre à ce que les densités de spin calculées en méthode semi-empirique présentent la même particularité, dans la mesure où elles sont assimilables aux indices de population n_u. C'est ce que nous avons déjà constaté en série nitroxyde [9].

La population atomique globale sur le carbone C_β (tableau 6) est supérieure à celle du carbone C_α de la même molécule. Pour un même radical, la population atomique globale sur l'atome de carbone est toujours supérieure à six quel que soit ce carbone ($\dot{C}$, C_α ou C_β) ; elle varie peu avec la conformation et croît de $\dot{C}$ à C_β c'est-à-dire avec l'éloignement du centre radicalaire.

La population atomique globale sur l'hydrogène diminue quand la taille du radical augmente et ne présente pas de variation simple en fonction des paramètres θ et γ (tableau 11).

Les populations de recouvrement $\dot{C}\ H_\beta$ entre le carbone radicalaire et les hydrogènes en β (tableau 12) sont négatives et insensibles à la taille de la molécule. Elles varient en fonction de θ suivant une relation de type $\cos^2\theta$ (relation 1). Il en est de même pour les populations de recouvrement $\dot{C}\ C_\beta$ (tableau 12).

Les populations de recouvrement entre le carbone C_α et les atomes en β qui s'y rattachent (tableau 13) sont légèrement inférieures aux populations de recouvrement entre le carbone $\dot{C}$ et les atomes en α qui s'y rattachent (tableau 8). Ceci est en accord avec le rapprochement proposé par MULLIKEN [10] entre population de recouvrement et force d'une liaison ; la population de recouvrement est plus grande pour une liaison CH construite à partir d'une hybride Csp^2 qu'à partir d'une hybride Csp^3. De même, la population de recouvrement est plus grande pour une liaison CC construite à l'aide d'une hybride Csp^2 et une hybride Csp^3 que pour une liaison CC construite avec deux hybrides Csp^3. Dans le cas présent, le carbone $\dot{C}$ peut être considéré comme ayant une hybridation sp^2. Il donnera donc des liaisons plus fortes avec ses voisins que le carbone C_α d'hybridation sp^3.

4 - Atomes en γ du centre radicalaire

Les populations atomiques orbitales totales q et les indices de population partielle n_u sont donnés dans le tableau 14.

Dans la conformation $\theta_{Me} = 0$, la position $\gamma = \pm 180°$ correspondant à un arrangement en W parfait entre l'hydrogène H_γ étudié et les trois liaisons qui le relient à l'orbitale atomique χ contenant la majeure partie de l'électron non apparié donne un maximum pour q et n_u ; par contre la position $\gamma = 0$, qui correspond à un arrangement anti-W parfait, donne un minimum pour q et n_u.

Dans la conformation $\theta_{Me} = -90$ correspondant à un arrangement entre l'hydrogène H_γ et l'orbitale χ analogue à celui que l'on rencontre dans les radicaux cyclobutyle ou cyclopentyle, on obtient les valeurs de n_u les plus faibles.

La population de recouvrement totale $\dot{C}\ H_\gamma$ est donnée dans le tableau 15. Quel que soit l'angle θ_{Me} elle a un maximum positif quand l'hydrogène H_γ est dans le plan $C_1C_2C_3$ et en position $\gamma = \pm 180°$; un maximum négatif quand cet hydrogène est dans le plan $C_1C_2C_3$ et en position $\gamma = 0°$; elle s'annule pour $\gamma = \pm 90°$, quand l'hydrogène H_γ est le plus loin du plan $C_1C_2C_3$.

D'autre part, lorsque θ_{Me} varie les populations de recouvrement $C\ H_\gamma$ correspondant aux angles $\gamma = 0$ et $\gamma = \pm 180°$ obéissent à une loi en $\cos^2\theta_{Me}$ (relation 1).

Les populations de recouvrement totales entre le carbone en α et les hydrogènes en γ (tableau 16) sont toutes négatives et sont du même ordre de grandeur que les populations de recouvrement entre le carbone $\dot{C}$ et les hydrogènes en β, atomes également séparés par deux liaisons (tableau 12). Elles évoluent en $\cos^2\theta_{Me}$ pour $\gamma = 0$ et $\gamma = \pm 180°$.

Enfin les populations de recouvrement totales entre le carbone en β et les hydrogènes en γ (tableau 17) sont positives, grandes et du même ordre de grandeur que les populations de recouvrement entre le carbone en α et les hydrogènes en β. Elles évoluent en $\cos^2\theta_{Me}$ pour $\gamma = 0$ et $\gamma = \pm 180°$.

La variation de toutes ces populations de recouvrement en $\cos^2\theta_{Me}$ lorsque l'hydrogène étudié est dans le plan $C_1C_2C_3$ souligne le bien-fondé du choix de ce paramètre θ_{Me} pour étudier l'évolution d'un grand nombre de valeurs calculables dans la molécule en fonction de la disposition géométrique relative du groupement radicalaire $\dot{C}H_2$ et de l'atome étudié.

5 - Conclusion

L'analyse de population précédente apporte des informations sur l'influence de la taille et la géométrie des radicaux sur les diverses populations calculées.

Les indices de population partielle (n_u) sur les orbitales atomiques s ne dépendent pas de la nature des atomes étudiés mais uniquement de leur position α, β ou γ dans la molécule. En α, ils sont nuls. En β, ils dépendent de θ suivant la relation 1 et en γ , le maximum est obtenu pour un hydrogène en position de W parfait par rapport à l'orbitale χ.

Les populations atomiques globales q sur le carbone sont toujours supérieures à six et pour un même radical, elles augmentent pour un carbone de plus en plus loin du carbone radicalaire. Par contre, sur le centre radicalaire cette population varie en sens inverse de la taille du radical. Sur l'hydrogène elles sont inférieures à l'unité et dans un même radical, elles diminuent pour un hydrogène de plus en plus éloigné du centre radicalaire. Par contre, sur un hydrogène ayant la même position, elles varient en sens inverse de la taille du radical.

Les populations de recouvrement totales entre atomes liés sont positives et du même ordre de grandeur. Cependant les populations de recouvrement entre le carbone radicalaire et ses voisins sont légèrement supérieures aux populations de recouvrement CH et CC des autres atomes de l'édifice ce qui peut confirmer la relation proposée par Mulliken [10] entre population de recouvrement et force d'une liaison. D'autre part la population de recouvrement entre deux atomes est sensible à l'influence du reste de la molécule, que les atomes considérés soient liés ou non. C'est ainsi que les populations $\dot{C}\,C_\alpha$ et $\dot{C}\,H_\beta$ suivent une loi de variation en $\cos^2\theta_{Me}$; il en est de même pour la population carbone hydrogène en γ, quel que soit l'atome de carbone considéré, pourvu que l'atome d'hydrogène soit dans le plan passant par les trois carbones.

Enfin, la population de recouvrement $\dot{C}\,H_\gamma$ présente un maximum positif pour un hydrogène en position W parfait et négatif pour un hydrogène en position anti-W parfait.

V - DENSITE DE SPIN ET ECARTS HYPERFINS

Les écarts hyperfins a_M sont calculés comme somme de deux contributions, une contribution directe a_{dir} calculée à partir de la fonction SCF et une contribution indirecte a_{ind} déterminée par un traitement de double perturbation au premier

ordre, ce qui inclut les effets de polarisation de spin [11].

L'écart hyperfin a_M résultant s'écrit :

$$a_M = \frac{8\pi}{3} \frac{g_e}{g_o} g_M \beta_M (\rho_{dir} + \rho_{ind}) \qquad (2)$$

avec $\rho_{dir} = |\Phi_u(\vec{r}_M)|^2$

$$\rho_{ind} = -2 \sum_d \sum_{v^*} \frac{\langle \Phi_{v^*} \Phi_u | \Phi_u \Phi_d \rangle}{\varepsilon_d - \varepsilon_{v^*} + J_{dv^*} - K_{du} - K_{v^*u}} \cdot \Phi_{v^*}(\vec{r}_M)\ \Phi_d(\vec{r}_M)$$

où Φ_u est l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié, Φ_d est une orbitale moléculaire doublement occupée et Φ_{v^*} une orbitale moléculaire virtuelle tandis que ε_d, ε_{v^*}, J_{dv^*}, K_{du} et K_{v^*u} représentent respectivement les énergies des orbitales Φ_d et Φ_{v^*} et leurs intégrales de Coulomb et d'échange.

Nous avons effectué deux séries de calculs : l'une à partir d'orbitales moléculaires canoniques (orbitales délocalisées), l'autre à partir d'orbitales moléculaires quasi-localisées équivalentes.

1 - Atome radicalaire

La contribution directe à l'écart hyperfin est nulle ou très faible suivant la taille et la conformation du radical (tableau 18). L'écart hyperfin $a_{^{13}C}$ provient donc essentiellement de la polarisation de spin, le calcul en orbitales quasi-localisées conduisant à un très bon accord entre valeurs théoriques et expérimentales :

$a_{^{13}C}$ (Oe.)	Méthyle	Ethyle	n-propyle
Valeur théorique	+ 31.04	+ 37.90	+ 37.72 (moyenne arithmétique)
Valeur expérimentale [12]	38.34	39.07	

Les écarts hyperfins théoriques sont tous positifs et du même ordre de grandeur, le signe des valeurs expérimentales n'étant pas connu. Les variations d'écart hyperfin en fonction de l'angle θ_{Me} pour chaque conformation du radical n-propyle sont très faibles devant la valeur moyenne du couplage $a_{^{13}C}$; il ne nous est donc pas possible de leur attribuer une quelconque signification. De même, l'écart hyperfin $a_{^{13}C}$ a toujours une valeur plus grande en conformation E qu'en D mais là encore, la différence est très faible et peu significative.

Nous avons rassemblé dans les tableaux 19 et 20 les principales contributions en orbitales quasi-localisées à l'écart hyperfin dû au carbone-13. L'utilisation de la base double dzeta donne un ensemble d'orbitales virtuelles et entre autres, des orbitales virtuelles de fonctions 1s notées 1sC* et des orbitales pseudo Rydberg notées Cry* . L'analyse effectuée pour le radical méthyle au chapitre précédent reste valable pour l'éthyle et le n-propyle et les conclusions sont identiques pour

les trois radicaux : la contribution de polarisation de spin ρ_{ind} résulte d'une compensation entre contributions positives $P_{(+)}$ et négatives $P_{(-)}$ avec $P_{(-)} = 0.7\ P_{(+)}$.

L'excitation des liaisons chimiques i vers leurs antiliantes i* fournit 35 % de $P_{(+)}$, le reste provenant des excitations croisées i → j* (antiliante de la liaison j ≠ i). Les contributions i → i*, qui ne dépendent que de la nature de la liaison i, ont une valeur constante à 1 % près quelles que soient la taille et la conformation du radical : la contribution d'une liaison carbone-hydrogène vaut 80 % de la contribution d'une liaison carbone-carbone. Ce rapport est conservé pour les contributions des excitations i → j*, mais celles-ci dépendent de la conformation.

L'excitation des liaisons i et de la couche interne vers les orbitales virtuelles 1sC* et Cry* représente 80 % de la contribution $P_{(-)}$ et parmi celle-ci, la contribution de l'excitation 1sC → 1sC* est prépondérante puisqu'elle apporte à elle seule 50 % de $P_{(-)}$. Ces termes présentent dans leur ensemble une stabilité remarquable entre l'éthyle et le n-propyle et ne varient que très faiblement en fonction des paramètres angulaires θ et γ. Cette spécificité des contributions en fonction de la nature des liaisons chimiques ajoutée à l'absence de terme de délocalisation ρ_{dir} explique le peu d'influence des substituants sur l'écart hyperfin théorique du carbone radicalaire.

Enfin il est intéressant de rapprocher ce résultat de la stabilité de la densité de spin associée au "vecteur de valence libre" [9] que nous avons constatée précédemment (tableau 5).

2 - Atomes en α du carbone radicalaire

Ces atomes, quelle que soit leur nature chimique, présentent le même comportement en fonction de la géométrie que le carbone radicalaire : leurs écarts hyperfins sont très peu sensibles à la taille et à la conformation du radical, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux connus.

La contribution directe à l'écart hyperfin est nulle ou presque dans tous les cas (tableaux 21, 22 et 23) ; par contre la contribution de polarisation de spin est négative pour tout atome en α et nous donnons ci-après un tableau comparatif des résultats expérimentaux et des valeurs moyennes calculées pour l'ensemble des trois radicaux.

		Méthyle	Ethyle	n-propyle
$a_{^{13}C_\alpha}$	Orbitales canoniques		-8.79	-8.49
	Orbitales quasi-localisées		-18.14	-17.15
	Expérimental [12]		13.57	
a_{H_α}	Orbitales canoniques	-24.63	-23.91	-23.14
	Orbitales quasi-localisées	-31.03	-33.82	-34.34
	Expérimental	-23.04 [1]	-22.38 [1]	-22.14 [2]

Nous remarquerons une nette différence entre les résultats du calcul de perturbation effectué en base d'orbitales canoniques et ceux du calcul effectué en base d'orbitales quasi-localisées ; la convergence atteinte par la série de perturbation à un ordre donné dépend en effet de la base d'états excités utilisée.

- Atome de carbone

La contribution de polarisation de spin $P_{(+)}$ vaut en moyenne 50 % de la contribution $P_{(-)}$ (tableaux 24 et 25). Toutes les excitations qui contribuent à $P_{(+)}$ sont du même ordre de grandeur et dépendent très peu de la conformation. Parmi ces dernières, les contributions de type $i \rightarrow C_2^*$ provenant de l'excitation des liaisons i portées par le carbone C_2 vers les fonctions antiliantes centrées sur cet atome (fonctions 1s et pseudo-Rydbergs) apportent 25 % de $P_{(+)}$. Les contributions de type $k \rightarrow j^*$ provenant de l'excitation de liaisons k qui n'impliquent pas l'atome C_2 vers les orbitales antiliantes de liaisons partant de C_2 apportent également 25 % de $P_{(+)}$. Les excitations croisées $i \rightarrow j^*$ entre liaisons partant de C_2 apportent le reste, c'est-à-dire 50 % de $P_{(+)}$.

Toutes les excitations $i \rightarrow i^*$ apportent une contribution de signe négatif à la polarisation de spin sur le carbone C_α. Elles représentent au total 90 % de $P_{(-)}$. L'excitation $C_2C_1 \rightarrow C_2C_1^*$, qui est indépendante de la conformation, fournit à elle seule 65 % de $P_{(-)}$. Les excitations $i \rightarrow i^*$ mettant en jeu des liaisons situées en β du centre radicalaire, à savoir des liaisons $C_\alpha C_\beta$ ou $C_\alpha H_\beta$, apportent des contributions qui varient en fonction de l'angle θ suivant une loi en $\cos^2\theta$ et leur somme est constante quel que soit l'angle θ. En ce qui concerne le radical n-propyle, les excitations $C_\alpha H_\beta \rightarrow C_\alpha H_\beta^*$ présentent de légers écarts (de l'ordre de 10 %) à la dépendance en $\cos^2\theta$, ce qui traduit l'effet de la perturbation apportée par l'existence d'un groupement d'atomes en γ.

L'écart hyperfin $a_{^{13}C_\alpha}$ résulte donc d'une compensation partielle entre deux contributions de signe opposé.

- $P_{(+)}$, contribution peu affectée par les paramètres conformationnels.

- $P_{(-)}$, contribution due essentiellement à l'excitation $C_2C_1 \rightarrow C_2C_1^*$ qui ne varie pas avec la position du groupement méthyle. Les seuls termes qui dépendent de la conformation résultent des autres excitations $i \rightarrow i^*$, mais leur somme est pratiquement constante quelle que soit la valeur de θ_{Me}. Donc la contribution $P_{(-)}$ sera également indépendante de la conformation.

Au total, l'écart hyperfin sur le carbone C_α sera à peu près constant quelle que soit la conformation du radical étudié et sa valeur variera peu dans la série.

- Atomes d'hydrogène H_α

Dans la série étudiée, la contribution prépondérante à la polarisation de spin est due à l'excitation $CH_i \rightarrow CH_i*$ qui apporte environ 110 % de la contribution totale (tableau 26), les 10 % en excès étant compensés par des contributions de signe opposé provenant des autres états excités de la base.

L'influence des substituants ($-CH_3$, $-C_2H_5$) du carbone radicalaire se traduit par des différences entre $\rho_{ind}(H_A)$ et $\rho_{ind}(H_B)$ qui représentent seulement 1 % de la polarisation de spin totale.

Pour un radical donné, les variations de polarisation de spin sur les hydrogènes H_α dues aux changements de conformation du substituant sont également de l'ordre de 1 %.

Cette grande stabilité de la polarisation de spin ρ_{ind} apparaît plus clairement à l'analyse des différents termes qui la constituent (tableau 26). Les énergies orbitales des liaisons localisées et de leurs antiliantes ainsi que la valeur de ces fonctions au niveau des hydrogènes H_α sont pratiquement transférables d'un radical à l'autre. Il en est de même pour les intégrales moléculaires J et K. Quant à l'intégrale biélectronique $\langle CH_i,\varphi_u|\varphi_u,CH_{i*}\rangle$, elle est pratiquement constante ce qui confirme le caractère extrêmement localisé du mécanisme de polarisation de spin dans ce type de composés, en ce qui concerne les atomes directement liés au centre radicalaire.

3 - Atomes en β du carbone radicalaire

Les atomes en β du carbone radicalaire, quelle que soit leur nature chimique, présentent le même comportement en fonction de l'angle θ. Leurs écarts hyperfins sont bien reproduits par la relation empirique proposée par Mc CONNELL [13] pour les hydrogènes et que l'on peut donc maintenant étendre aux atomes de carbone :

$$a(M_\beta) = B_o + B_2 \cos^2\theta \qquad (2)$$

dans laquelle $a(M_\beta)$ représente l'écart hyperfin d'un noyau M situé en β du centre radicalaire, B_o et B_2 sont des constantes et θ l'angle dièdre entre l'orbitale X contenant la majeure partie de l'électron non-apparié et le plan $\dot{C} - C_\alpha - M_\beta$.

- Atome de carbone

Pour l'atome de carbone (tableau 27), si l'on suppose que la relation de Mc CONNELL est vérifiée pour chaque valeur de l'angle θ, on peut calculer pour chaque conformation les valeurs de B_o et B_2 qui satisfont à l'équation 2.

Nous avons à cet effet utilisé une méthode de moindres carrés [14] qui donne les coefficients B_o et B_2 compatibles avec la relation proposée. Entre deux conformations, la variation relative des termes B_o et B_2 est de l'ordre de 5 à 10 %. Elle peut être corrélée à l'influence du groupement en γ sur l'écart hyperfin $a_{^{13}C_\beta}$.

La contribution directe suit la relation 2 avec :

B_o = 0 Oe. et B_2 = 14.31 Oe. pour la conformation Décalée

B_o = 0 Oe. et B_2 = 15.85 Oe. pour la conformation Eclipsée

ce qui donne un terme B_2 moyen de 15 Oe.

La contribution indirecte suit la même relation avec :

B_o = -0.45 Oe. et B_2 = 8.92 Oe. pour la conformation Décalée

B_o = -0.55 Oe. et B_2 = 10.11 Oe. pour la conformation Eclipsée

ce qui donne des termes B_o et B_2 moyens respectivement égaux à -0.5 Oe. et 9.51 Oe.

Il en résulte que l'écart hyperfin sur le carbone C_β vérifie assez bien la relation de Mc CONNELL, comme on peut le voir sur la figure 6, avec

B_o = -0.5 Oe.
B_2 = 24.6 Oe.

ce qui conduit à une valeur moyenne de 11.8 Oe. pour un carbone C_β en libre rotation autour de la liaison $\dot{C}\ C_\alpha$ (a_c moyen = $\frac{1}{2\pi}\int_o^{2\pi}(B_o+B_2\cos^2\theta)d\theta = B_o+\frac{B_2}{2}$).

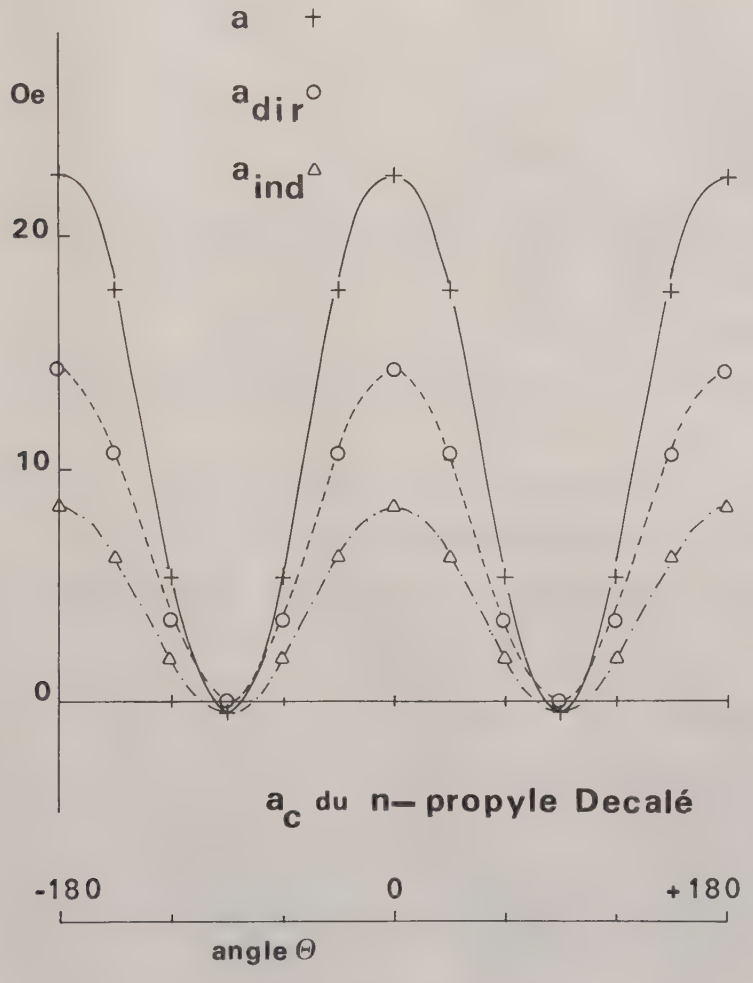


Figure 6

Une étude détaillée de l'ensemble des contributions de la polarisation de spin sur le carbone C_β nous a conduit aux conclusions suivantes :

- Les principales contributions résultent d'excitations de type i → i* provenant de liaisons carbone-carbone. Elles apportent à elles seules 90 % de la polarisation de spin totale ρ_i (tableau 28).
- L'excitation $C_1C_2 \rightarrow C_2C_2^*$ apporte une contribution négative (ce que nous avions déjà constaté au niveau du carbone C_α (tableau 25)), faible et indépendante de l'angle θ.
- L'excitation $C_2C_3 \rightarrow C_2C_3^*$ apporte la contribution prépondérante puisqu'elle représente 50 à 60 % de ρ_{ind} (tableau 28). De plus son comportement en fonction de l'angle θ est identique à celui de ρ_{ind} en fonction du même paramètre. Nous avons donc analysé en détail (tableau 29) l'évolution des différents termes de la relation

$$\rho_{ind}\ (C_2C_3 \rightarrow C_2C_3^*) = \frac{-2\ \langle C_2C_3, \varphi_u | \varphi_u, C_2C_3^* \rangle}{\varepsilon_{C_2C_3} - \varepsilon_{C_2C_3^*} + J_{C_2C_3, C_2C_3^*} - K_{C_2C_3, \varphi_u} - K_{C_2C_3^*, \varphi_u}} \cdot C_2C_3(\vec{C_3}).C_2C_3^*(\vec{C_3})$$

en fonction de θ.

Il apparaît alors que tous ces termes, à l'exception de la valeur du produit $C_2C_3(\vec{C_3}).C_2C_3^*(\vec{C_3})$ qui reste pratiquement constant, obéissent à la relation 1 donnée précédemment, à savoir

$$A(\theta) = A(90) + (A(0)-A(90)).\cos^2\theta$$

que l'on peut encore écrire

$$\rho(\theta) = B_o + B_2 \cos^2\theta \ .$$

L'expression de la contribution de polarisation de spin à l'écart hyperfin du carbone-13 est donc aussi de la forme

$$a_{ind}(\theta) = B_o + B_2 \cos^2\theta \ .$$

Le signe négatif du terme B_o résulte d'un changement de signe de l'intégrale $\langle C_2C_3, \varphi_u | \varphi_u, C_2C_3^* \rangle$ pour $\theta = \pm 90°$.

L'évolution des contributions $1sC_3 \rightarrow 1sC_3^*$ et $C_2C_3 \rightarrow C_3ry^*$ est en tous points similaire à celle de $C_2C_3 \rightarrow C_2C_3^*$ (tableau 28).

L'influence du reste de la molécule est faible car il y a compensation entre les contributions positives et négatives provenant des autres liaisons.

- Atomes d'hydrogène H_β

Pour le radical éthyle, ainsi que nous l'avions déjà signalé [11], l'écart hyperfin de l'hydrogène en β obéit à la relation 2 en fonction de θ (tableau 30). En utilisant une méthode de moindres carrés, on peut déduire du tableau 30 les valeurs B_o = 0 Oe. et B_2 = 19.14 Oe. pour la contribution directe et les valeurs B_o = -0.96 Oe. et B_2 = 16.37 Oe. pour la contribution indirecte, d'où pour la contribution totale à l'écart hyperfin a_{H_β},

$$B_o = -0.96 \text{ Oe}$$

$$B_2 = 35.51 \text{ Oe.}$$

Le résultat est illustré par la courbe de la figure 7.

L'on déduit de ces relations une valeur moyenne de 16.8 Oe. pour un hydrogène H_β en libre rotation autour de la liaison CC du radical éthyle. Le résultat expérimental est de 26.87 Oe. pour a_{H_β} [1] en libre rotation ; la valeur théorique ainsi obtenue rend donc bien compte du signe et de la dépendance angulaire mais donne une valeur absolue un peu faible.

L'analyse détaillée des contributions à la polarisation de spin montre que la contribution prépondérante provient de l'excitation i → i* de la liaison C_2H_β vers son antiliante (tableau 31). Les différents termes qui la composent, à savoir les énergies orbitales ε_i, ε_i^* les intégrales biélectroniques $\langle i, \varphi_u | \varphi_u, i^* \rangle$, J_{ii^*}, K_{i,φ_u}, K_{i^*,φ_u} et les valeurs des fonctions i et i* au point H_β suivent en

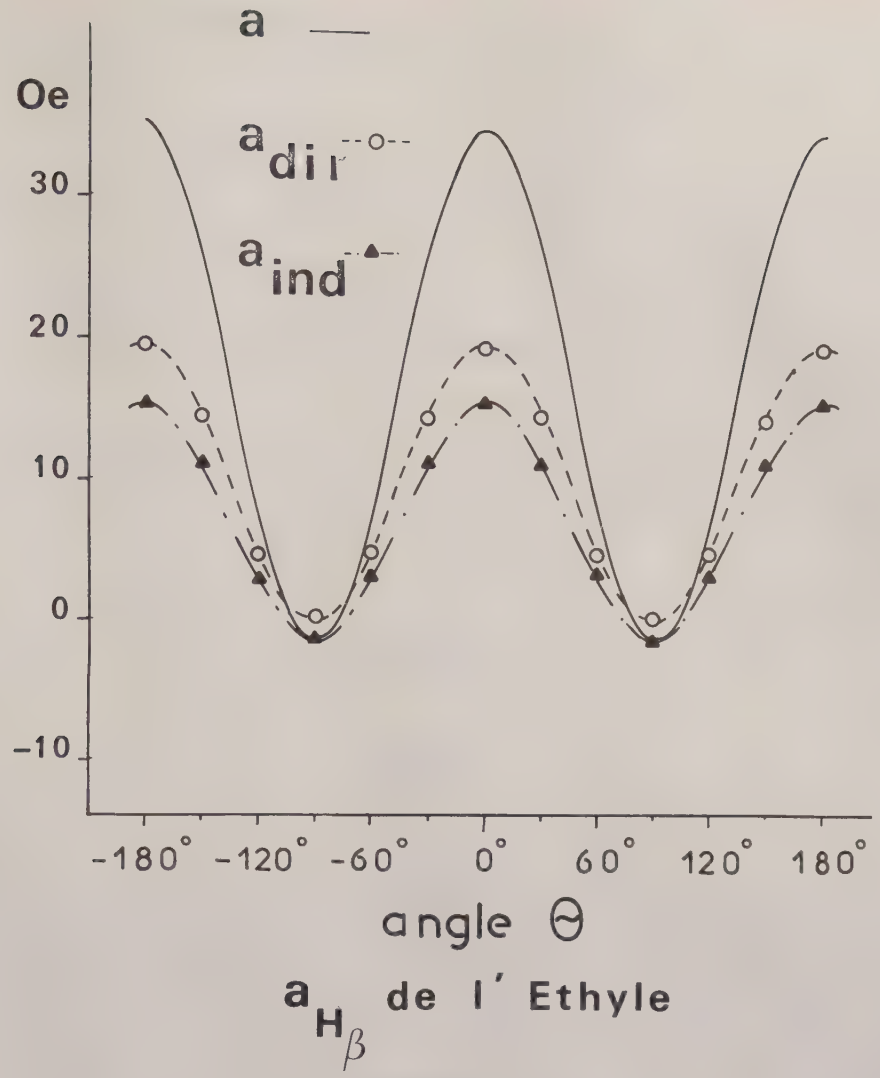


Figure 7

fonction de θ la loi de variation donnée par la relation 1. Ceci explique l'évolution globale de $\rho_{ind}(i,i^*)$ suivant cette relation, avec

$$\rho_{ind}(i,i^*) = \frac{-2 \langle i, \varphi_u | \varphi_u, i^* \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_{i^*} + J_{ii^*} - K_{i,\varphi_u} - K_{i^*,\varphi_u}} \; i(\vec{H}_\beta).i^*(\vec{H}_\beta)$$

Le terme négatif B_o résulte, comme pour le carbone Cβ, d'un changement de signe de la contribution essentielle $CH_i \rightarrow CH_i^*$ pour $\theta = \pm 90°$. Dans cette conformation, la contribution précédente représente 50 % de ρ_{ind}. Les 50 % restants sont essentiellement dus à des contributions provenant de l'ensemble des liaisons situées dans le plan nodal de l'orbitale χ contenant la majeure partie de l'électron non apparié (tableau 33). Le reste de la molécule apporte des contributions faibles et positives pour la plupart.

L'écart hyperfin a_{H_β} du n-propyle obéit à une loi de type $\cos^2\theta$ en fonction de θ , avec cependant quelques écarts à la relation 2 comme on peut le constater sur la figure 8 et le tableau 30.

Afin de mettre en évidence le rôle perturbateur joué par le groupement CH_3 (carbone en β et hydrogènes en γ), nous avons reproduit, pour un hydrogène H_β du radical n-propyle, une relation de type :

$$a_{H_\beta} = B_o^{Et} + B_2^{Et}\cos^2\theta + B'_o + B'_2\cos^2\theta + B'_3\sin\theta\cos\theta \qquad (3)$$

à l'aide d'une méthode de moindres carrés.

Dans la relation précédente, la quantité $B_o^{Et} + B_2^{Et}\cos^2\theta$ est celle qui donne l'écart hyperfin d'un hydrogène en β du radical éthyle, c'est-à-dire que B_o^{Et} et B_2^{Et} sont les paramètres obtenus pour l'éthyle. Dans ces conditions, l'expression $B'_o + B'_2\cos^2\theta + B'_3\sin\theta\cos\theta$ traduit l'influence du groupement CH_3 sur l'écart hyperfin a_{H_β}. Le choix de cette forme analytique découle de l'étude que nous avons faite précédemment sur les écarts hyperfins des hydrogènes à l'aide de la méthode semi-empirique PCILO.

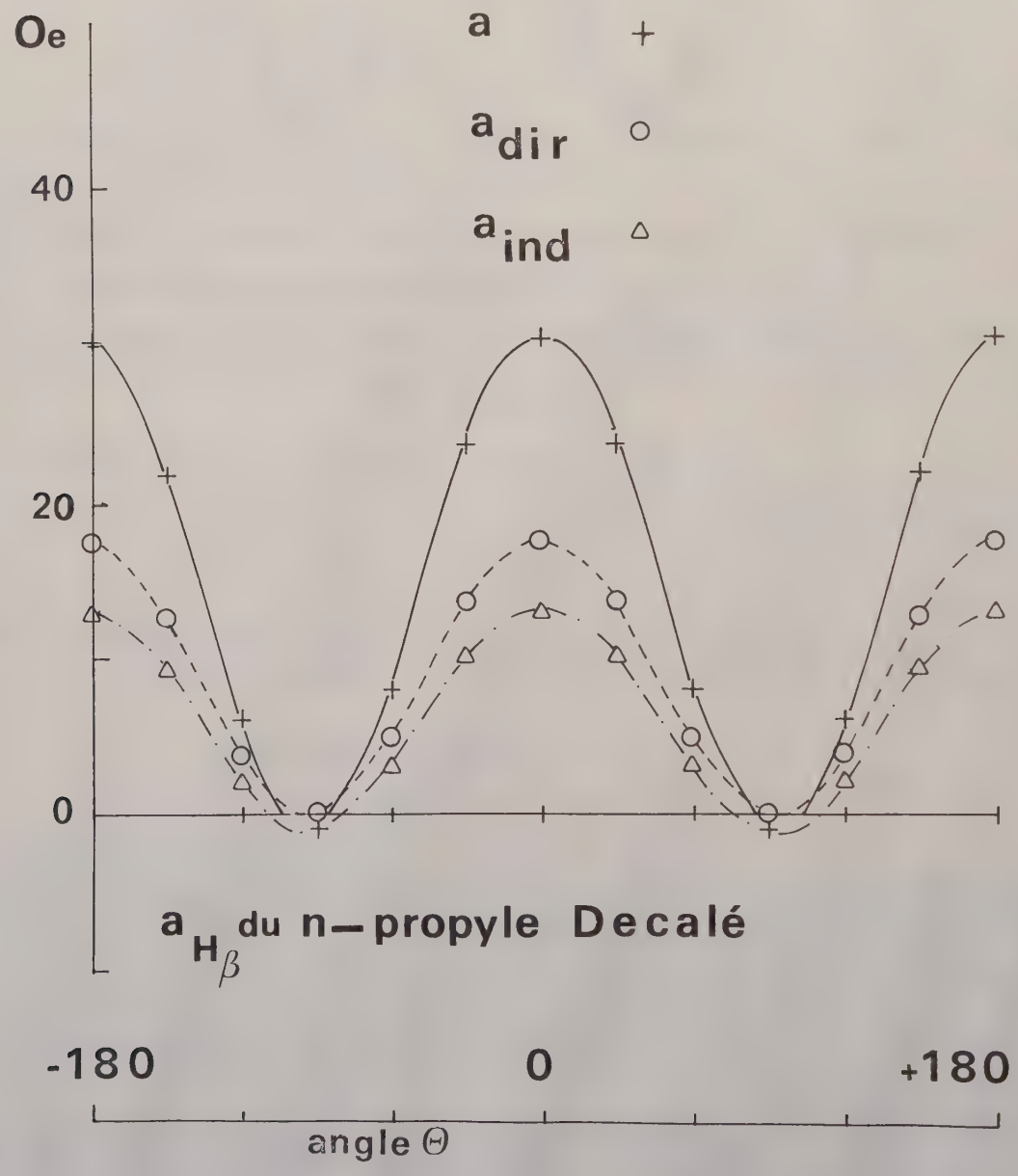


Figure 8

Les écarts hyperfins donnés dans le tableau 30 reproduisent la relation précédente avec les paramètres suivants pour le n-propyle Décalé :

	a_{dir}	a_{ind}	a
B_o^{Et}	0	-0.96	-0.96
B_2^{Et}	19.14	16.37	35.51
B_o'	-0.04	0.15	0.11
B_2'	-1.70	-2.49	-4.19
B_3'	1.20	1.03	2.23

et pour le n-propyle Eclipsé

	a_{dir}	a_{ind}	a
B_o^{Et}	0	-0.96	-0.96
B_2^{Et}	19.14	16.37	35.51
B_o'	-0.04	0.22	0.18
B_2'	-1.03	-2.15	-3.18
B_3'	2.45	1.90	4.35

Ces résultats mettent en évidence la contribution du groupement CH_3. Quelle que soit la conformation, les modifications apportées par le groupement en γ n'affectent que de 10 % les valeurs de B_o^{Et} et B_2^{Et}. Les paramètres B_o^{Et} et B_2^{Et} sont diminués par les valeurs de B_o' et B_2', ce qui est logique, compte tenu de la valeur positive du terme B_3'.

Entre deux conformations, les modifications des paramètres B_o', B_2' et B_3' sont relativement importantes et elles traduisent essentiellement l'influence des hydrogènes H_γ.

En conclusion, il est possible de proposer une variation de type

$$\Delta a_{H_\beta} = B_o' + B_2' \cos^2\theta + B_3' \cos\theta \sin\theta$$

pour la différence entre l'écart hyperfin d'un hydrogène H_β d'un radical de type éthyle substitué et l'écart hyperfin d'un hydrogène H_β du radical éthyle. Les coefficients B_o', B_2' et B_3' valent alors respectivement 0.15, -3.68 et 3.29 Oe.

L'écart hyperfin expérimental de 30.33 Oe proposé par KOCHI et KRUSIC [2] ne peut être reproduit exactement, quelle que soit la conformation. Les écarts hyperfins sont un peu faibles, comme nous l'avions déjà signalé pour l'éthyle.

L'analyse détaillée des contributions à la polarisation de spin est donnée dans le tableau 32. Les conclusions sont les mêmes que pour le radical éthyle : la contribution prépondérante est due à l'excitation $i \rightarrow i^*$ de la liaison $C_2H_\beta \rightarrow C_2H_\beta^*$. Les différents termes qui la composent suivent en fonction de θ une loi de variation donnée par la relation 3. Les modifications les plus notables sont celles de l'intégrale biélectronique $\langle i, \varphi_u | \varphi_u, i^* \rangle$. Cette intégrale est le seul

terme de $\rho_{ind}(i,i^*)$ qui s'annule en changeant de signe et varie de façon périodique avec θ.

Le terme négatif $B_o = B_o^{Et} + B_o'$ est représenté pour moitié par la contribution $\rho_{ind}(i,i^*)$ et pour moitié par des contributions provenant de liaisons situées dans le plan nodal de χ (tableau 33). Les autres liaisons de la molécule donnent dans cette conformation ($\theta = 90°$) des contributions faibles et positives pour la plupart.

D'une manière générale, ce coefficient constant a été étudié à l'aide de méthodes semi-empiriques et attribué soit à des oscillations résiduelles de la liaison CH_β autour d'une position d'équilibre θ_o [15], soit à une inversion du centre radicalaire entre deux conformations pyramidales [9]. En fait, il apparaît ici que le terme B_o, en l'absence de tout effet vibronique, pré-existe à toute vibration de liaison ou pyramidalité du centre radicalaire. Nous allons étudier son origine de manière détaillée.

Origine du terme B_o

Comme nous l'avons vu, la variation de la polarisation de spin ρ_{ind} en fonction de l'angle θ est représentée à 90 % par le terme

$$\rho_{ind}(i\to i^*) = \frac{-2\langle i\ u|u\ i^*\rangle}{E_o - E(i\to i^*)}\ i(\vec{M}_\beta).i^*(\vec{M}_\beta)$$

dans lequel i représente la liaison $C_\alpha M_\beta$, reliant le carbone en α du centre radicalaire à l'atome M en β étudié, u représente l'orbitale moléculaire contenant l'électron non-apparié et $E_o - E(i\to i^*)$ la différence d'énergie entre le fondamental et l'état excité considéré.

Le système étant localisé, la valeur de la distribution $i(M)\ i^*(M)$ au point M_β et celle du dénominateur sont peu modifiées quand θ varie et leur signe est constant. Par contre l'intégrale $\langle iu|ui^*\rangle$ subit de profondes modifications : elle s'annule en changeant de signe au cours de la rotation de la liaison i. Ce changement est à l'origine du signe du terme B_o.

En effet, pour $\theta = 90°$, l'intégrale $\langle iu|ui^*\rangle$ est négative et faible. Elle communique son signe à la contribution $\rho_{ind}(i\to i^*)$ qui représente dans ce cas 50 % de la polarisation de spin ρ_{ind}.

Les 50 % restants sont en majeure partie apportés par des termes ne mettant en jeu que des liaisons j situées dans le plan nodal de l'orbital χ contenant la majeure partie de l'électron non-apparié. Parmi ces dernières, nous distinguerons la liaison $\dot{C}\ C_\alpha$ entre le carbone radicalaire et l'atome C_α porteur de la liaison i étudiée, la liaison j_{cis} portée par le carbone radicalaire et située en cis de la liaison i par rapport à $\dot{C}\ C_\alpha$, la liaison j_{trans} portée par le carbone radicalaire et située en trans de la liaison i par rapport à $\dot{C}\ C_\alpha$ et les liaisons $j(\gamma)$ portant les atomes en γ et définies par le paramètre angulaire γ (figure 5).

Quel que soit l'atome M_β considéré et quel que soit le radical, on constate (tableau 33) que :

- Toutes les excitations vers i* apportent des contributions négatives qui s'ajoutent au terme prépondérant $\rho_{ind}(i\to i^*)$, à l'exception de l'excitation $j\ (\pm 180°) \to i^*$.

- Les excitations issues de j_{cis} donnent des contributions négatives et importantes.

- Les excitations issues de j_{trans} donnent une contribution négative et faible vers i*, mais positive et grande vers $\dot{C}\ C_\alpha^*$.

- La liaison $\dot{C}\ C_\alpha$ joue un rôle important, aussi bien par les excitations qui proviennent de cette liaison que par celles qui impliquent l'antiliante correspondante.

- Les excitations $j_{cis} \rightarrow i^*$ et $j(0) \rightarrow \dot{C}\ C_\alpha^*$ ont des propriétés analogues. Elles sont toutes deux situées dans le plan nodal de l'orbitale χ, elles mettent en jeu des liaisons ayant la même disposition géométrique relative et donnent des contributions négatives.

- Les excitations $j_{trans} \rightarrow i^*$ et $j(\pm 180) \rightarrow \dot{C}\ C_\alpha^*$ ont également des propriétés analogues. Elles sont situées dans le plan nodal de l'orbitale χ, elles mettent en jeu des liaisons ayant la même disposition géométrique relative et elles donnent des contributions positives.

En conclusion, pour un centre radicalaire plan et en l'absence de tout effet vibronique, il apparaît que le terme B_o est un terme négatif résultant d'interactions entre atomes situés dans le plan nodal de l'orbitale χ.

4 - Atomes en γ du carbone radicalaire

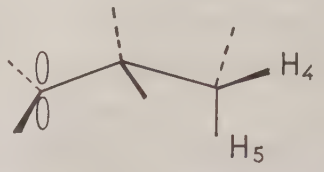
Les densités de spin et écarts hyperfins obtenus pour l'ensemble des huit conformations étudiées sont donnés dans les tableaux 34, 35 et 36. Nous étudierons d'abord les couplages obtenus pour un certain nombre de conformations bloquées dans lesquelles le radical n-propyle reconstitue un fragment de radical libre dont la géométrie et les couplages sont connus (le centre radicalaire étant supposé plan).

Conformation $\theta_{Me} = -30,\ D$: Conformation de type bicyclique

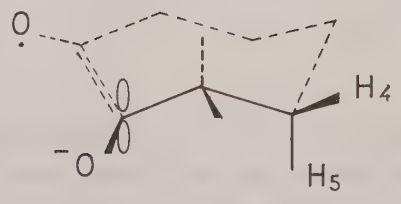
Le radical n-propyle peut alors être assimilé à un fragment de radical bicyclique ou cyclique en conformation bloquée : les hydrogènes H_4 ($\gamma = 180$) et H_5 ($\gamma = 60$) sont dans une disposition relative comparable à celle des hydrogènes axiaux et équatoriaux d'un composé de type cycloheptyle (figure 9A) [16], à celle des hydrogènes H_{5a} et H_{5s} du radical bicyclo(1,1,1)-pentyle (figure 9B) que nous avons précédemment étudié [17] et enfin à celle des hydrogènes H_γ fortement et faiblement couplés de composés du type biclyclo (2,2,1)-heptyle (figure 9C et 9D) [18, 19], bicyclo (2,2,2)-octyle (figure 9E) [20, 21] ou bicyclo (3,2,1)-octyle (figure 9F) [22]. Dans cette conformation, l'orbitale χ contenant la majeure partie de l'électron non apparié et les trois liaisons reliant l'hydrogène H_4 présentent un arrangement en W, tandis qu'elles présentent un arrangement anti-W avec l'hydrogène H_5. Les écarts hyperfins calculés dans cette conformation valent respectivement +3.21 et -0.70 Oe. Les valeurs expérimentales connues dans le cas d'un nitroxyde de la série bicyclo (3,2,1)-octyle [22] sont tout-à-fait comparables en grandeur et signe.

Conformation $\theta_{Me} = -90,\ D$: Dans cette conformation, l'hydrogène H_4 ($\gamma = \pm 180°$) est par rapport à l'orbitale χ dans une disposition comparable à celle de l'hydrogène H_γ en tête de pont de composés du type bicyclo (2,2,1)-heptyle (figure 10 A)

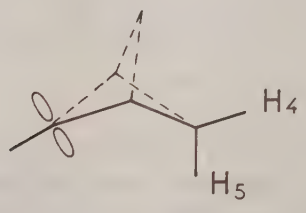
ou bicyclo [2,2,2)-octyle (figure 10 B). L'écart hyperfin calculé est de -0.26 Oe. Cette valeur est cohérente avec les déterminations expérimentales de couplages très faibles ou nuls et de signe inconnu pour les hydrogènes H_γ en tête de pont.



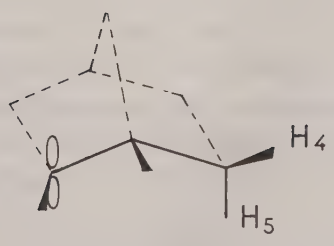
$\Theta_{Me} = -30, D$



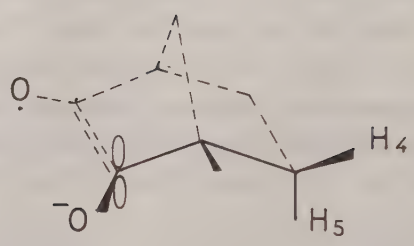
A



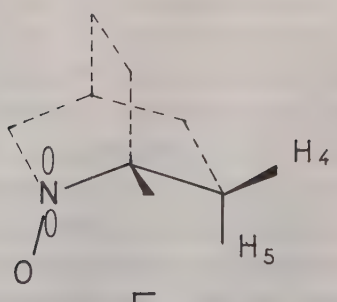
B



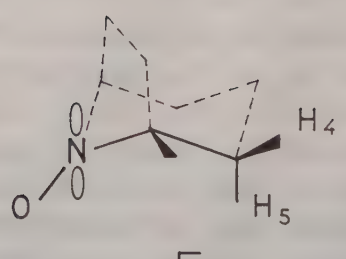
C



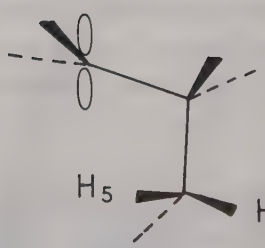
D

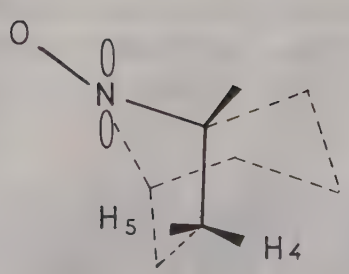


E



F

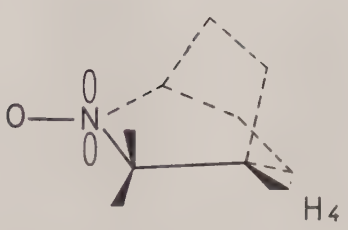




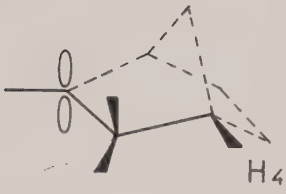
$\Theta_{Me} = -120, G-$

Figure 9

$\theta_{Me} = -90,0$



B



A

Figure 10

Conformation θ_{Me} = -90, E : Conformation de type monocyclique à quatre ou cinq chaînons. Les hydrogènes H_4 (γ = -120) et H_5 (γ = +120) sont symétriques par rapport au plan défini par les liaisons carbone-carbone et sont dans une disposition comparable aux deux hydrogènes H_γ de radicaux de type cyclobutyle (figure 11 A) [1] (figure 11 B) [23] ou cyclopentyle (figure 11 C) [1], (figure 11 D) [24]. On obtient des couplages faibles et négatifs (-0.12 Oe.) sur les hydrogènes H_γ, en accord avec les résultats expérimentaux en série nitroxyde [23][24]. En ce qui concerne les cycles hydrocarbonés, l'écart hyperfin expérimental a_{H_γ} est de 1.12 Oe. pour le cyclobutyle où existent probablement des effets dus au "puckering" du cycle à quatre chaînons, mais est déjà réduit à 0.53 Oe. dans le cyclopentyle.

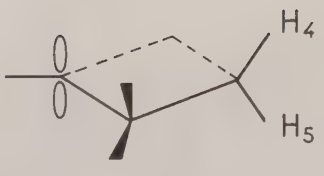
Conformations semi-bloquées :

Nous appelons ainsi des conformations pour lesquelles les trois hydrogènes H_γ sont en libre rotation et l'angle θ_{Me} est considéré fixe.

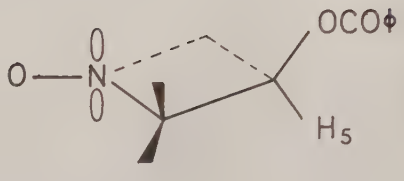
L'écart hyperfin moyen que l'on peut calculer est de -0.21 Oe. pour une conformation θ_{Me} = -90° et de -0.07 Oe. pour un équilibre entre deux conformations énergétiquement équivalentes (θ_{Me} = -60° et -120°). La valeur obtenue pour θ_{Me} = -90° est très proche du résultat connu expérimentalement pour le propyle lui-même [2]: $|a_{H_\gamma}|$ = 0.27 Oe. (le signe n'est pas connu). La conformation θ_{Me} = -90° est d'ailleurs la conformation d'énergie minimale.

Il apparaît donc que les conformations bloquées du radical n-propyle permettent de retrouver l'ordre de grandeur et le signe d'un certain nombre de couplages $a_{H\gamma}$ déterminés expérimentalement pour des radicaux libres de géométrie connue et comparable à celle de la conformation du n-propyle étudiée.

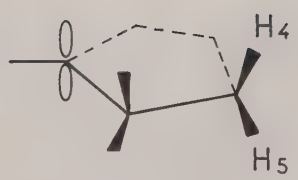
$\Theta_{Me} = -90, E$



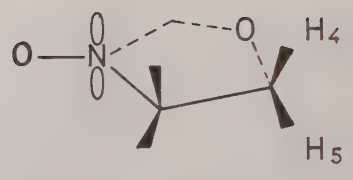
A



B



C



D

Figure 11

Si 1'on porte les densités de spin directes ρ_{dir}, indirectes ρ_{ind} et totales ρ, ainsi que les écarts hyperfins correspondants en fonction de l'angle γ défini sur la figure 5, on obtient les quatre familles de courbes représentées sur les figures 12 ($\theta_{Me} = 0°$), 13 ($\theta_{Me} = -30°$), 14 ($\theta_{Me} = -90°$) et 15 ($\theta_{Me} = -120°$).

Conformation $\theta_{Me} = 0°$

Dans cette conformation particulière, pour laquelle l'orbitale χ est située dans le plan moyen de la molécule (plan contenant les trois atomes de carbone), toutes les courbes sont symétriques par rapport au point $\gamma = 0°$.

La contribution directe à la densité de spin (tableau 34) est toujours positive, présente un maximum absolu pour $\gamma = \pm 180°$, un maximum relatif pour $\gamma = 0°$

et un minimum pour $\gamma = \pm 75°$. Pour $\gamma = 0°$ et $\pm 180°$, la géométrie d'ensemble est telle que le radical soit de symétrie C_s ; l'orbitale χ et les trois liaisons qui relient l'hydrogène H_γ au centre radicalaire sont dans le plan σ ce qui explique une délocalisation significative de l'électron non-apparié sur l'hydrogène. Pour $\gamma = \pm 75°$, la symétrie C_s est conservée localement et l'hydrogène H_γ est alors très éloigné du plan σ contenant l'orbitale χ et les atomes de carbone, d'où une délocalisation faible.

La contribution indirecte à la densité de spin (tableau 35) présente également deux maximums et un minimum : un maximum absolu pour $\gamma = \pm 180°$, un maximum relatif pour $\gamma = 0°$ et un minimum pour $\gamma = \pm 45°$; ses maximums concordent donc avec ceux de la contribution directe, mais sa caractéristique fondamentale est de changer de signe en s'annulant pour $\gamma = \pm 120°$. Elle est positive dans les intervalles $[120°, 180°]$ et $[-120°, -180°]$ et négative ailleurs.

Le comportement de la densité de spin totale γ en fonction du paramètre angulaire γ traduit évidemment celui des contributions directes et indirectes. Il en résulte un maximum absolu pour $\gamma = \pm 180°$, un maximum relatif pour $\gamma = 0°$, un minimum pour $\gamma = \pm 70°$ et une annulation avec changement de signe pour $\gamma = \pm 100°$. Remarquons que pour $\gamma = \pm 180°$, l'orbitale χ et les trois liaisons reliant l'hydrogène H_γ au centre radicalaire présentent une disposition en W parfait. Dans cette disposition, les contributions directes et indirectes sont simultanément maximales et de même signe (positif). Elles s'ajoutent donc pour donner un couplage résultant positif et important, ce qui est la caractéristique des "couplages à longue distance". Par contre, dès que γ varie, la contribution indirecte s'annule rapidement en changeant de signe. Elle se retranche alors de la contribution directe positive et il en résulte un couplage total faible dont le signe est positif si le rapport $|\rho_{dir}|/|\rho_{ind}|$ est supérieur à 1, négatif dans le cas contraire. Pour $\gamma = 0°$, l'orbitale χ et les liaisons reliant l'hydrogène H_γ au centre radicalaire présentent une disposition que nous proposons d'appeler anti-W parfait. Les contributions directes et indirectes présentent des maximums relatifs, mais de signe opposé. L'écart hyperfin total présente alors un maximum relatif, de signe positif.

Le fort couplage à longue distance apparaît donc, dans cette description, comme le résultat de l'addition de deux effets : une contribution directe positive et grande, une contribution indirecte également positive et grande. Ces deux contributions sont d'ailleurs du même ordre de grandeur, ce qui était déjà le cas pour les couplages a_{H_β}. Le comportement du couplage a_{H_γ} en fonction de l'angle γ repose essentiellement sur le changement de signe du couplage indirect a_{ind}. Si l'on suit l'évolution de a_{H_γ} à partir de $\gamma = 0°$, on s'aperçoit que l'hydrogène H_γ se situe dans ce que nous proposons d'appeler la "région des couplages à longue distance" à partir de $\gamma = \pm 120°$, valeur pour laquelle la contribution a_{ind} s'annule et devient positive. On peut d'ailleurs noter que cette contribution est en règle générale de signe négatif sur les hydrogènes H_γ (figures 12 à 15), sauf dans la "région des couplages à longue distance". Son amplitude est alors grande pour $\theta_{Me} = 0°$ et $-30°$ et faible ou nulle pour $\theta_{Me} = -120°$ et $-90°$.

Nous nous proposons d'examiner plus en détail la structure et l'évolution en fonction de γ du terme de polarisation de spin a_{ind}, dans la mesure où le modèle quasi-localisé nous facilite une analyse et une discussion en termes de liaison chimique.

Nous donnons dans le tableau 37 les principales contributions à la polarisation de spin ρ_{ind} sur l'hydrogène H_γ. La liaison i désigne la liaison CH_γ étudiée, i désigne l'antiliante correspondante et R_{i*} l'ensemble antiliante fonction pseudo Rydberg associée. Le terme $i \rightarrow \Sigma R_{j*}$ désigne la somme des contributions dues à des excitations de la liaison i vers les antiliantes et pseudo-Rydbergs associées aux liaisons j. Ces dernières représentent les liaisons CH_γ distinctes de la liaison i étudiée. Enfin, sous la dénomination $i \rightarrow C_3ry^*$ nous avons regroupé les termes provenant d'excitations de la liaison i vers les fonctions pseudo-Rydbergs centrées sur le carbone C_3, carbone qui assure les diverses liaisons CH_γ.

Le comportement de la polarisation de spin en fonction de l'angle γ n'est autre que celui du terme $\rho_{ind}(i \rightarrow i^*)$, dû à l'excitation $i \rightarrow i^*$, complétée par $\rho_{ind}(i \rightarrow C_2C_3^*)$ (figure 16). Par conséquent, la contribution principale reste, comme nous l'avions déjà constaté auparavant, la quantité

$$\rho_{ind}(i\rightarrow i^*) = \frac{-2 \langle i,\varphi_u|\varphi_u,i^*\rangle}{\varepsilon_i-\varepsilon_{i^*}+J(i,i^*)-K(i,\varphi_u)-K(i^*,\varphi_u)}\, i(\vec{H}_i).i^*(\vec{H}_i)$$

Nous avons regroupé dans les tableaux 39 à 42 le comportement de cette contribution, ainsi que celui des différents termes qui la constituent, en fonction des angles γ et θ_{Me}. L'intégrale biélectronique $\langle i,\varphi_u|\varphi_u,i^*\rangle$ apparaît alors comme l'élément primordial, les autres termes de $\rho_{ind}(i\rightarrow i^*)$ variant très peu en fonction de γ et θ_{Me}. Cette intégrale représente, en grandeur et en signe, la contribution de polarisation de spin $\rho_{ind}(i\rightarrow i^*)$ elle-même (tableaux 39 à 42) comme on peut le constater sur la figure 17. L'allure de la courbe de variation de l'intégrale biélectronique précédente conditionne le comportement de la contribution principale $\rho_{ind}(i\rightarrow i^*)$ et par là, celui de la densité de spin totale elle-même.

Pour la conformation $\theta_{Me} = -30°$, le réseau de courbes que l'on peut tracer en fonction de γ (figure 13) est voisin de celui de la conformation $\theta_{Me} = 0°$ et les remarques et conclusions précédentes restent valables.

Conformation $\theta_{Me} = -90°$

Dans cette conformation (figure 14), la contribution directe à la densité de spin est pratiquement nulle (tableau 34). Pour $\gamma = 0$ et $\pm 180°$, la géométrie d'ensemble est telle que le radical soit de symétrie C_s ; l'orbitale χ, contenant la majeure partie de l'électron non apparié, est perpendiculaire au plan σ, ce qui explique une densité de spin nulle pour tous les atomes contenus dans ce plan et faible sur les autres.

La contribution indirecte est toujours négative (tableau 35) et présente une variation périodique de faible amplitude autour de la valeur moyenne -0.2 Oe. Les contributions principales à la polarisation de spin proviennent des excitations $i \rightarrow i^*$ et $i \rightarrow C_3ry^*$ (tableau 38). La contribution prépondérante reste le terme $\rho_{ind}(i \rightarrow i^*)$ dont l'analyse détaillée est donnée dans le tableau 41. Son comportement en fonction de l'angle γ est celui de l'intégrale biélectronique $\langle i,\varphi_u|\varphi_u,i^*\rangle$ en grandeur et en signe (figure 18). Elle a une forme périodique paire et présente une alternance de maximums et minimums dans l'intervalle $[-180°, +180°]$. Le minimum

absolu est atteint pour la valeur $\gamma = \pm 120°$, ce qui correspond exactement à la disposition géométrique des hydrogènes en γ d'un radical cyclique à quatre ou cinq chaînons plan.

Pour la conformation $\theta_{Me} = -120°$ (figure 15), l'allure périodique des courbes est observée ainsi que la faible amplitude des oscillations. Cependant la contribution directe n'est plus nulle (la symétrie C_s n'existe plus) et oscille autour d'une valeur moyenne +0.3 Oe., tandis que la polarisation de spin reste négative et faible sauf dans les intervalles restreints [130,180] et [-130,-180] pour lesquels elle est positive et faible.

En conclusion, les couplages en γ nous apparaissent comme étant très sensibles à la géométrie du système moléculaire et surtout à la disposition relative de l'orbitale χ et de l'ensemble des liaisons qui la relient à l'hydrogène H_γ étudié. Les forts couplages observés sur les hydrogènes H_γ de composés à géométrie connue nous semblent pouvoir être reliés à la superposition de deux effets : une contribution directe à la densité de spin, positive et grande, et une contribution de polarisation de spin, également positive et grande. La variation de cette dernière en fonction de la disposition relative de l'orbitale χ et de la liaison CH_γ étudiée nous paraît être bien représentée par l'intégrale biélectronique $\langle CH_\gamma, \varphi_u | \varphi_u, CH_\gamma^* \rangle$ dont le signe, l'ordre de grandeur et le sens de variation sont déterminants.

V - CONCLUSION

Au terme de cette étude nous pouvons dégager les caractéristiques des écarts hyperfins relatifs aux différents atomes d'un radical libre suivant leur nature et leur position.

Les écarts hyperfins calculés dans la série sont indépendants de la nature des atomes, mais ils dépendent de leur position en α, β ou γ du carbone radicalaire. Ils sont obtenus sous forme de la somme de deux contributions, une contribution directe a_{dir} et une contribution indirecte a_{ind}.

La contribution directe a les mêmes propriétés que l'indice de population partielle n_u dans l'orbitale φ_u contenant l'électron non-apparié, ce qui justifie le bien-fondé de l'assimilation de l'indice de population n_u à la densité de spin en méthode semi-empirique [9]. Elle est toujours positive ou nulle et dépend des propriétés de symétrie de la molécule ; elle est toujours nulle pour un atome situé dans un plan d'antisymétrie de l'orbitale φ_u. Elle ne dépend pas de la nature de l'atome considéré.

La contribution indirecte est positive sur le carbone radicalaire, négative sur les atomes en α, généralement positive sur les atomes en β et généralement négative sur les atomes en γ. On observe donc une alternance de signes, à quelques exceptions près que nous allons passer en revue.

Pour les atomes en β, la contribution indirecte devient négative lorsque l'atome étudié se trouve dans le plan nodal de l'orbitale χ contenant la majeure partie de l'électron non-apparié. Cette valeur est à l'origine du terme B_o de la relation proposée par Mc CONNELL pour les hydrogènes et dont nous proposons l'extension aux carbones.

Pour les atomes en γ, la contribution indirecte devient positive lorsque l'atome étudié est situé dans la "région des forts couplages à longue distance", re-

gion pour laquelle l'orbitale χ et les trois liaisons qui la relient à l'atome en γ présentent une disposition en W. Le fort couplage résulte alors de l'addition de deux termes positifs et importants, c'est-à-dire une contribution directe et une contribution indirecte simultanément positives et grandes.

Enfin pour ces deux catégories d'atomes (β et γ), contributions directes et indirectes présentent généralement des courbes de variation parallèles et décalées en fonction des paramètres angulaires θ et γ, la délocalisation étant toujours supérieure, mais du même ordre de grandeur, à la polarisation de spin. Nous avions déjà signalé ce résultat au cours d'une étude antérieure du radical éthyle [11].

Dans tous les cas, la contribution prépondérante à la polarisation de spin provient de l'excitation $i \rightarrow i^*$, excitation impliquant exclusivement l'atome considéré. Pour le carbone radicalaire, la contribution prépondérante devient alors l'excitation $1s \rightarrow 1s^*$. Le facteur essentiel est toujours l'intégrale biélectronique $\langle i,\varphi_u|\varphi_u,i^*\rangle$ dont le signe et l'ordre de grandeur reproduisent celui de la contribution résultante $\rho_{ind}(i \rightarrow i^*)$. L'évolution de cette intégrale en fonction de θ et γ détermine les particularités des couplages en β et en γ. Il est bon de souligner l'utilité de la description en orbitales quasi-localisées qui nous a permis d'une part l'analyse détaillée de la contribution indirecte, d'autre part de mettre en évidence l'extrême spécificité des contributions de liaisons dans la série.

Pour terminer nous rappellerons que les écarts hyperfins sur le carbone radicalaire et sur le carbone en α sont de signe opposé, mais résultent tous deux d'une compensation entre contributions de polarisation de spin. Sur les atomes en β, l'écart hyperfin obéit à une relation de type $B_o + B_2 \cos^2\theta$; l'influence du groupement CH_3 du n-propyle se traduit par des écarts relatifs de 10 % par rapport à cette relation. En ce qui concerne les atomes en γ, les conformations bloquées reproduisent bien le signe et l'ordre de grandeur des écarts hyperfins expérimentaux de radicaux plus complexes, ce qui confirme la validité du choix du radical n-propyle comme modèle ; la conformation semi-bloquée (méthyle en libre rotation) d'énergie la plus basse est celle qui donne le meilleur accord entre la valeur théorique et le couplage expérimental du n-propyle.

Nous résumons ci-dessous l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux de la série, les chiffres marqués d'un * ont été obtenus en conformation semi-bloquée (groupement CH_3 en libre rotation).

		Méthyle	Ethyle	n-propyle
$a_{^{13}C}$	Théorique	+ 31.04	+ 37.90	+ 37.72
	Expérimental	38.34	39.07	
$a_{^{13}C_\alpha}$	Théorique		- 18.14	- 17.15
	Expérimental		13.57	
$a_{^{13}C_\beta}$	Théorique			+ 11.8, -0.5*
	Expérimental			
a_{H_α}	Théorique	- 31.03	- 33.82	- 34.34
	Expérimental	- 23.04	- 22.38	- 22.14
a_{H_β}	Théorique		+ 16.8	+ 24.50*
	Expérimental		+ 26.87	+ 30.33
a_{H_γ}	Théorique			- 0.21*
	Expérimental			0.27

Tableau 1

Radical Méthyle : énergie et corrections à l'énergie dues aux états monoexcités.

Energie de l'orbitale simplement occupée (u.a.)		- 0.383630
Potentiel d'ionisation (eV)		10.44
Energie cinétique (u.a.)		39.495416
Energie de répulsion électronique (u.a.)		2.231099
Conection à l'énergie (u.a.)	Orbitales SCF canoniques	- 0.005889
	Orbitales SCF quasi-localisées	- 0.006849
Energie totale SCF (u.a.)		- 39.54263
Energie totale (u.a.) après correction	Orbitales SCF canoniques	- 39.60152
	Orbitales SCF quasi-localisées	- 39.61112
Energie totale SCF (kcal)		- 24813.28
Energie totale (kcal) après correction	Orbitales SCF canoniques	- 24850.26
	Orbitales SCF quasi-localisées	- 24856.29

Tableau 2 - Radical éthyle : Energies et corrections à l'énergie dues aux états monoexcités.

		Conformation I	Conformation II
Energie de l'orbitale simplement occupée (u.a.)		-0.363568	-0.363562
Potentiel d'ionisation (eV)		9.89	9.89
Energie cinétique (u.a.)		78.398053	78.398076
Energie de répulsion électronique (u.a.)		61.665055	61.665112
Correction à l'énergie (u.a.)	Orbitales SCF canoniques	- 0.006839	- 0.006846
	Orbitales SCF quasi-localisées	- 0.008037	- 0.008041
Energie Totale SCF (u.a.)		-78.557346	-78.557340
Energie totale (u.a.) après correction	Orbitales SCF canoniques	-78.564185	-78.564186
	Orbitales SCF quasi-localisées	-78.565383	-78.565381
Energie Totale SCF (kcal)		- 49295.345	- 49295.341
Energie Totale (kcal)	Orbitales SCF canoniques	- 49299.637	- 49299.637
	Orbitales SCF quasi-localisées	- 49300.388	- 49300.387

Tableau 3 - Energies SCF du radical n-Propyle (u.a.).

θ_{Me}		Energie de l'orbitale simplement occupée	Potentiel d'ionisation (eV)	Energie cinétique	Energie de répulsion électronique	Energie totale	Energie totale (kcal)
$\theta_{Me} = 0$	D	-0.363402	9.89	117.398393	113.244156	-117.571544	-73 777.057
	E	-0.362589	9.87	117.421122	113.286314	-117.564053	-73 772.357
$\theta_{Me}=-30$	D	-0.363527	9.89	117.398264	113.263959	-117.571684	-73 777.145
	E	-0.362730	9.87	117.420925	113.305176	-117.564295	-73 772.509
$\theta_{Me}=-90$	D	-0.363861	9.90	117.399574	113.326573	-117.572018	-73 777.355
	E	-0.362858	9.87	117.424276	113.370294	-117.564385	-73 772.565
$\theta_{Me}=-120$	D	-0.363759	9.90	117.398810	113.305101	-117.571930	-73 777.300
	E	-0.362889	9.87	117.422279	113.346829	-117.564493	-73 772.633

Tableau 4 - Correction à l'énergie (u.a.) due aux états monoexcités.

θ_{Me}		Energie totale SCF	Correction à l'énergie		Energie totale après correction (u.a.)		Energie totale après correction (kcal.)	
			SCF canoniques	SCF quasi-localisées	SCF canoniques	SCF quasi-localisées	SCF canoniques	SCF quasi-localisées
0	D	-117.571544	-0.006674	-0.008041	-117.578218	-117.579585	-73781.245	-73782.103
	E	-117.564053	-0.006710	-0.008094	-117.570763	-117.572147	-73776.567	-73777.436
-30	D	-117.571684	-0.006632	-0.008034	-117.578316	-117.579718	-73781.307	-73782.187
	E	-117.564295	-0.006635	-0.008053	-117.570930	-117.572348	-73776.672	-73777.562
-90	D	-117.572018	-0.006599	-0.008039	-117.578617	-117.580057	-73781.496	-73782.399
	E	-117.564385	-0.006660	-0.008038	-117.571045	-117.572423	-73776.744	-73777.609
-120	D	-117.571930	-0.006598	-0.008028	-117.578528	-117.579958	-73781.440	-73782.337
	E	-117.564493	-0.006604	-0.008004	-117.571097	-117.572497	-73776.777	-73777.655

Tableau 5 - Populations atomiques orbitales totales (q) et indices de population partielle dans l'orbitale contenant l'électron non apparié (n_u) sur le carbone $\dot{C}$.

		C_s		C_x		C_y		C_z	
		n_u	q	n_u	q	n_u	q	n_u	q
Méthyle		0.0	3.3411	0.0	1.1254	1.0	1.0	0.0	1.1254
Ethyle I		0.0	3.2662	0.0	1.1319	0.9755	1.0056	0.0	1.0004
Ethyle II		0.0	3.2662	0.0	1.1319	0.9756	1.0056	0.0	1.0004
n-propyle	(0;D)	0.0	3.2529	0.0004	0.9971	0.9744	0.9963	0.0	1.1296
	(0;E)	0.0001	3.2580	0.0006	0.9967	0.9741	0.9998	0.0	1.1281
	(-30;D)	0.0001	3.2537	0.0002	0.9957	0.7314	1.0284	0.2435	1.0976
	(-30;E)	0.0001	3.2573	0.0004	0.9952	0.7310	1.0308	0.2433	1.0969
	(-90;D)	0.0	3.2554	0.0	0.9913	0.0	1.1239	0.9761	1.0036
	(-90;E)	0.0	3.2574	0.0	0.9902	0.0	1.1227	0.9751	1.0037
	(-120;D)	0.0001	3.2549	0.0	0.9928	0.2443	1.0922	0.7313	1.0346
	(-120;E)	0.0001	3.2571	0.0001	0.9920	0.2445	1.0924	0.7301	1.0345

Tableau 6 Populations atomiques globales sur les carbones

		$\dot{C}$	C_α	C_β
Méthyle		6.5920		
Ethyle I		6.4041	6.5844	
Ethyle II		6.4041	6.5844	
n-propyle	(0;D)	6.3760	6.4566	6.5223
	(0;E)	6.3826	6.4527	6.5233
	(-30;D)	6.3755	6.4565	6.5232
	(-30;E)	6.3803	6.4525	6.5231
	(-90;D)	6.3741	6.4563	6.5274
	(-90;E)	6.3739	6.4546	6.5203
	(-120;D)	6.3745	6.4563	6.5257
	(-120;E)	6.3760	6.4534	6.5216

Tableau 7 - Populations atomiques orbitales totales (q) et indices de population partielle dans l'orbitale contenant l'électron non-apparié (n_μ) sur les atomes en α du centre radicalaire * .

	C_s		C_x		C_y		C_z		H	
	q	n_u	q	n_u	q	n_u	q	n_u	q	n_u
Méthyle									0.8027	0.0
Ethyle I	3.2661	0.0	1.1510	0.0	1.1541	-0.0029	1.0132	0.0	0.8012	0.0
Ethyle II	3.2661	0.0	1.1513	0.0	1.1538	-0.0029	1.0132	0.0	0.8014	0.0
									0.8011	
n-propyle (0;D)	3.2413	0.0001	1.0114	0.0002	1.0460	-0.0037	1.1579	0.0	0.8026	0.0
(0;E)	3.2421	0.0002	1.0065	0.0002	1.0431	-0.0034	1.1590	0.0	0.8018	0.0
(-30;D)	3.2406	0.0001	1.0121	0.0002	1.0450	-0.0028	1.1587	-0.0007	0.8019	0.0
									0.8044	
(-30;E)	3.2432	0.0001	1.0072	0.0001	1.0426	-0.0026	1.1595	-0.0007	0.8024	0.0
									0.8034	0.0001
(-90;D)	3.2391	0.0	1.0138	0.0	1.0424	0.0	1.1610	-0.0028	0.8043	0.0
(-90;E)	3.2408	0.0	1.0105	0.0	1.0422	0.0	1.1611	-0.0028	0.8060	0.0
									0.8063	
(-120;D)	3.2395	0.0	1.0133	0.0001	1.0432	-0.0009	1.1603	-0.0021	0.8033	0.0
									0.8047	
(-120;E)	3.2415	0.0	1.0092	0.0	1.0422	-0.0009	1.1606	-0.0021	0.8046	0.0
									0.8054	0.0001

* Dans la colonne H, nous ne donnons qu'une seule valeur lorsque les hydrogènes sont équivalents. Sinon, le chiffre supérieur correspond à H_A et le chiffre inférieur à H_B.

Tableau 8 : Populations de recouvrement totales entre le carbone radicalaire et les atomes en α *

		CC	CH
Méthyle			0.7749
Ethyle I		0.6409	0.7897
Ethyle II		0.6409	0.7921 0.7853
n-propyle	(0;D)	0.6636	0.7866
	(0;E)	0.6777	0.7877
	(-30;D)	0.6612	0.7879 0.7873
	(-30;E)	0.6752	0.7889 0.7877
	(-90;D)	0.6567	0.7852 0.7984
	(-90;E)	0.6670	0.7855 0.7960
	(-120;D)	0.6577	0.7864 0.7936
	(-120;E)	0.6699	0.7869 0.7921

* Lorsque deux valeurs sont données pour une même conformation, le chiffre supérieur correspond à H_A et le chiffre inférieur à H_B.

Tableau 9 : Populations de recouvrement totales entre atomes en α du centre radicalaire *

		HH	CH
Méthyle		-0.0200	
Ethyle I		-0.0278	-0.0571
Ethyle II		-0.0278	-0.0584 -0.0559
n-propyle	(0;D)	-0.0278	-0.0570
	(0;E)	-0.0284	-0.0583
	(-30;D)	-0.0282	-0.0563 -0.0581
	(-30;E)	-0.0289	-0.0575 -0.0586
	(-90;D)	-0.0296	-0.0580 -0.0584
	(-90;E)	-0.0310	-0.0592 -0.0530
	(-120 ;D)	-0.0290	-0.0571 -0.0583
	(-120 ;E)	-0.0301	-0.0583 -0.0556

* Lorsque deux valeurs sont données pour une même conformation, le chiffre supérieur correspond à H_A et le chiffre inférieur à H_B.

Tableau 10

Populations atomiques orbitales totales (q) et indices de population partielle dans l'orbitale contenant l'électron non-apparié (n_u) sur le carbone en β du centre radicalaire.

θ		0	30	60	90	120	150	180
C_S D	q	3.2448	3.2450	3.2457	3.2460	3.2457	3.2450	3.2448
	n_u	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C_S E	q	3.2459	3.2454	3.2447	3.2445	3.2447	3.2454	3.2459
	n_u	0.0008	0.0005	0.0001	0.0	0.0001	0.0005	0.0008
C_X D	q	1.1201	1.1211	1.1239	1.1257	1.1239	1.1211	1.1201
	n_u	0.0010	0.0007	0.0002	0.0	0.0002	0.0007	0.0010
C_X E	q	1.1265	1.1264	1.1264	1.1264	1.1264	1.1264	1.1269
	n_u	0.0042	0.0031	0.0010	0.0	0.0010	0.0031	0.0042
C_Y D	q	1.0101	1.0102	1.0102	1.0102	1.0102	1.0102	1.0101
	n_u	0.0121	0.0090	0.0029	0.0	0.0029	0.0090	0.0121
C_Y E	q	1.0057	1.0054	1.0042	1.0032	1.0042	1.0054	1.0057
	n_u	0.0089	0.0066	0.0021	0.0	0.0021	0.0066	0.0089
C_Z D	q	1.1473	1.1469	1.1459	1.1455	1.1459	1.1469	1.1473
	n_u	0.0	0.0	0.0002	0.0002	0.0002	0.0	0.0
C_Z E	q	1.1453	1.1458	1.1463	1.1462	1.1463	1.1458	1.1453
	n_u	0.0	0.0	0.0	0.0001	0.0	0.0	0.0

Tableau 11 - Populations atomiques orbitales totales (q) et indices de population partielle dans l'orbitale atomique contenant l'électron non-apparié (n_u) sur l'hydrogène en β du centre radicalaire.

θ		0	30	60	90	120	150	180
Ethyle	q	0.8019	0.8025	0.8036	0.8040	0.8036	0.8025	0.8019
	n_u	0.0185	0.0137	0.0044	0.0	0.0044	0.0137	0.0185
n-propyle D	q	0.7958	0.7962	0.7971	0.7977	0.7973	0.7963	0.7958
	n_u	0.0170	0.0126	0.0041	0.0	0.0040	0.0125	0.0170
n-propyle E	q	0.7967	0.7968	0.7975	0.7982	0.7980	0.7973	0.7967
	n_u	0.0178	0.0139	0.0049	0.0	0.0037	0.0125	0.0178

Tableau 12 - Populations de recouvrement totales entre le carbone radicalaire et les atomes en β.

θ	0	30	60	90	120	150	180
Ethyle, CH	-0.0869	-0.0823	-0.0726	-0.0674	-0.0726	-0.0823	-0.0869
n-propyle D, CH	-0.0869	-0.0836	-0.0741	-0.0696	-0.0737	-0.0823	-0.0869
n-propyle E, CH	-0.0863	-0.0829	-0.0741	-0.0688	-0.0730	-0.0818	-0.0863
n-propyle D, CC	-0.1816	-0.1766	-0.1633	-0.1552	-0.1633	-0.1766	-0.1816
n-propyle E, CC	-0.1812	-0.1754	-0.1631	-0.1565	-0.1631	-0.1754	-0.1812

Tableau 13 - Populations de recouvrement totales entre le carbone en α et les atomes en β.

θ	0	30	60	90	120	150	180
Ethyle, CH	0.7731	0.7769	0.7830	0.7853	0.7830	0.7769	0.7731
n-propyle D, CH	0.7824	0.7844	0.7897	0.7935	0.7931	0.7875	0.7824
n-propyle E, CH	0.7861	0.7874	0.7927	0.7968	0.7970	0.7916	0.7861
n-propyle D, CC	0.6622	0.6656	0.6704	0.6716	0.6704	0.6656	0.6622
n-propyle E, CC	0.6073	0.6125	0.6208	0.6238	0.6208	0.6125	0.6073

Tableau 14 - Populations atomiques orbitales totales (q) et indices de population partielle dans l'orbitale contenant l'électron non-apparié (n_u) sur l'hydrogène en γ du centre radicalaire

γ	θ_{Me} = 0		θ_{Me} = -30		θ_{Me} = -90		θ_{me} = -120	
	q	n_u	q	n_u	q	n_u	q	n_u
-180	0.8163	0.0052	0.8156	0.0039	0.8140	0.0	0.8145	0.0013
-120	0.8160	0.0027	0.8166	0.0020	0.8145	0.0	0.8139	0.0007
- 60	0.8145	0.0011	0.8166	0.0003	0.8136	0.0006	0.8120	0.0014
0	0.8097	0.0016	0.8117	0.0014	0.8164	0.0	0.8151	0.0007
60	0.8145	0.0011	0.8124	0.0016	0.8136	0.0006	0.8161	0.0
120	0.8160	0.0027	0.8146	0.0021	0.8145	0.0	0.8157	0.0006
180	0.8163	0.0052	0.8156	0.0039	0.8140	0.0	0.8145	0.0013

Tableau 15 - Populations de recouvrement totales entre le carbone radicalaire et les hydrogènes en γ.

γ	-180	-120	-60	0	60	120	180
θ_{Me} = 0	0.0206	0.0142	-0.0121	-0.0263	-0.0121	0.0142	0.0206
θ_{Me} = -30	0.0200	0.0134	-0.0148	-0 0277	-0.0097	0.0139	0.0200
θ_{Me} = -90	0.0179	0.0118	-0.0136	-0.0372	-0.0136	à.0118	0.0179
θ_{Me} = -120	0.0186	0.0127	-0.0100	-0.0328	-0.0160	0.0121	0.0186

Tableau 16 - Populations de recouvrement totales entre le carbone α et les hydrogènes en γ.

γ	-180	-120	-60	0	60	120	180
θ_{Me} = 0	-0.0784	-0.0731	-0.0770	-0.0811	-0.0770	-0.0731	-0.0784
θ_{Me} = -30	-0.0781	-0.0742	-0.0758	-0.0802	-0.0775	-0.0719	-0.0781
θ_{Me} = -90	-0.0765	-0.0728	-0.0762	-0.0775	-0.0762	-0.0728	-0.0765
θ_{Me} = -120	-0.0772	-0.0717	-0.0773	-0.0784	-0.0752	-0.0742	-0.0772

Tableau 17 : Populations de recouvrement totales entre le carbone en β et les hydrogènes en γ.

γ	-180	-120	-60	0	60	120	180
θ_{Me} = 0	0.7769	0.7805	0.7877	0.7987	0.7877	0.7805	0.7769
θ_{Me} = -30	0.7799	0.7825	0.7895	0.7999	0.7870	0.7831	0.7799
θ_{Me} = -90	0.7883	0.7898	0.7907	0.8041	0.7907	0.7898	0.7883
θ_{Me} = -120	0.7857	0.7879	0.7887	0.8025	0.7907	0.7872	0.7857

Tableau 18 : Densité de spin (u.a.) et écarts hyperfins (Oe) sur le carbone radicalaire *

Ċ	ρ_d	ρ_i	ρ	a_d	a_i	a
Méthyle	0.0	0.0774002	0.0774002	0.0	31.04	31.04
		0.0241032	0.0241032		9.67	9.67
Ethyle I	0.0000289	0.0945041	0.0945330	0.00	37.90	37.90
		0.0386633	0.0386922		15.50	15.52
Ethyle II	0.0	0.0945147	0.0945147	0.0	37.90	37.90
		0.0387109	0.0387109		15.52	15.52
n-propyle (0;D)	0.0001572	0.0944146	0.0945718	0.06	37.86	37.92
		0.0371435	0.0373007		14.89	14.95
n-propyle (0;E)	0.0005689	0.0952425	0.0958114	0.23	38.19	38.42
		0.0372007	0.0377696		14.92	15.15
n-propyle (-30;D)	0.0002619	0.0940608	0.0943227	0.11	37.72	37.82
		0.0368605	0.0371224		14.78	14.89
n-propyle (-30;E)	0.0007381	0.0946218	0.0953599	0.30	37.94	38.24
		0.0367543	0.0374924		14.73	15.03
n-propyle (-90;D)	0.0	0.0930965	0.0930965	0.0	37.33	37.33
		0.0369454	0.0369454		14.82	14.82
n-propyle (-90;E)	0.0	0.0935511	0.0935511	0.0	37.51	37.51
		0.0365595	0.0365595		14.66	14.66
n-propyle (-120;D)	0.0002386	0.0935493	0.0937879	0.10	37.51	37.61
		0.0366327	0.0368713		14.69	14.79
n-propyle (-120;E)	0.0005426	0.0940554	0.0945980	0.22	37.72	37.94
		0.0364211	0.0369637		14.60	14.82

* Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales quasi-localisées, l'inférieure au calcul en base d'orbitales canoniques.

Tableau 19 - Principales contributions (u.a.), de signe positif, en orbitales quasi-localisées à la porarisation de spin sur le carbone radicalaire.

	Méthyle	Ethyle		n-Propyle							
		I	II	(0;D)	(0;E)	(-30;D)	(-30;E)	(-90;D)	(-90;E)	(-120;D)	(-120;E)
$C_1C_2 \rightarrow C_1C_2^*$		0.0540	0.0542	0.0540	0.0542	0.0539	0.0541	0.0534	0.0541	0.0536	0.0540
$C_1H_A^*$		0.0166	0.0166	0.0163	0.0164	0.0167	0.0167	0.0162	0.0163	0.0163	0.0165
$C_1H_B^*$		0.0166	0.0166	0.0163	0.0164	0.0160	0.0162	0.0163	0.0167	0.0163	0.0164
$C_1H_A \rightarrow C_1H_A^*$	0.0463	0.0452	0.0452	0.0435	0.0439	0.0439	0.0440	0.0434	0.0429	0.0439	0.0435
$C_1C_2^*$		0.0242	0.0240	0.0240	0.0242	0.0241	0.0242	0.0232	0.0233	0.0236	0.0237
$C_1H_B^*$	0.0194	0.0182	0.0182	0.0175	0.0177	0.0173	0.0176	0.0173	0.0173	0.0178	0.0174
$C_1H_B \rightarrow C_1H_B^*$	0.0463	0.0452	0.0452	0.0435	0.0439	0.0430	0.0435	0.0436	0.0442	0.0433	0.0438
$C_1C_2^*$		0.0242	0.0240	0.0240	0.0242	0.0237	0.0238	0.0238	0.0243	0.0237	0.0240
$C_1H_A^*$	0.0194	0.0182	0.0182	0.0175	0.0177	0.0176	0.0178	0.0178	0.0177	0.0173	0.0178
Contribution positive $P_{(+)}$	0.2553	0.2622	0.2622	0.2566	0.2586	0.2562	0.2579	0.2550	0.2568	0.2558	0.2571

Tableau 20 : Principales contributions (u.a.), de signe négatif, en orbitales quasi-localisées à la polarisation de spin sur le carbone radicalaire.

	Méthyle	Ethyle		n-Propyle							
		I	II	(0;D)	(0;E)	(-30;D)	(-30;E)	(-90;D)	(-90;E)	(-120;D)	(-120;E)
$1sC_1 \rightarrow 1sC_1^*$	-0.0783	-0.0816	-0.0816	-0.0815	-0.0821	-0.0815	-0.0820	-0.0821	-0.0819	-0.0819	-0.0820
$C_1C_2^*$		-0.0122	-0.0122	-0.0119	-0.0121	-0.0119	-0.0120	-0.0118	-0.0120	-0.0118	-0.0120
$C_1H_A^*$	-0.0116	-0.0104	-0.0104	-0.0097	-0.0099	-0.0098	-0.0099	-0.0096	-0.0096	-0.0098	-0.0098
$C_1H_B^*$	-0.0116	-0.0104	-0.0104	-0.0097	-0.0099	-0.0096	-0.0098	-0.0095	-0.0098	-0.0096	-0.0098
C_1ry^*	-0.0081	-0.0090	-0.0090	-0.0104	-0.0101	-0.0103	-0.0101	-0.0086	-0.0100	-0.0103	-0.0098
$C_1H_A \rightarrow C_1ry^*$	-0.0148	-0.0128	-0.0132	-0.0118	-0.0120	-0.0120	-0.0123	-0.0112	-0.0115	-0.0117	-0.0118
$C_1H_B \rightarrow C_1ry^*$	-0.0148	-0.0134	-0.0132	-0.0118	-0.0120	-0.0117	-0.0118	-0.0121	-0.0125	-0.0119	-0.0121
$C_1H_{A,B} \rightarrow 1sC_1^*$	-0.0031	-0.0026	-0.0026	-0.0027	-0.0028	-0.0027	-0.0027	-0.0027	-0.0027	-0.0027	-0.0027
$C_1C_2 \rightarrow C_1ry^*$		-0.0106	-0.0106	-0.0090	-0.0090	-0.0088	-0.0091	-0.0090	-0.0087	-0.0087	-0.0086
$1sC_1^*$		-0.0024	-0.0024	-0.0025	-0.0025	-0.0025	-0.0025	-0.0023	-0.0024	-0.0024	-0.0024
contribution négative $P_{(-)}$	-0.1749	-0.1682	-0.1682	-0.1637	-0.1652	-0.1635	-0.1649	-0.1616	-0.1638	-0.1635	-0.1637
$P_{(+)}+P_{(-)}$	0.0804	0.0940	0.0940	0.0929	0.0934	0.0927	0.0930	0.0934	0.0930	0.0923	0.0934
contribution de polarisation de spin ρ_i	0.0774	0.0945	0.0945	0.0944	0.0952	0.0941	0.0946	0.0931	0.0936	0.0935	0.0941

Tableau 21

Densité de spin (u.a.) et écarts hyperfins (Oe.) sur le carbone en α du carbone radicalaire *

	C_α	ρ_d	ρ_i	ρ	a_d	a_i	a
	Ethyle I	0.0000002	-0.0452484	-0.0452482	0.00	-18.14	-18.14
			-0.0219268	-0.0219266		- 8.79	- 8.79
	Ethyle II	0.0	-0.0452474	-0.0452474	0.0	-18.14	-18.14
			-0.0218883	-0.0228883		- 8.78	- 8.78
n-propyle	(0;D)	0.0000034	-0.0424247	-0.0424213	0.00	-17.01	-17.01
			-0.0212178	-0.0212144		- 8.51	-8.51
	(0;E)	0.0000024	-0.0420771	-0.0420747	0.00	-16.87	-16.87
			-0.0206329	-0.0206305		- 8.27	- 8.17
	(-30;D)	0.0000012	-0.0425712	-0.0425700	0.00	-17.07	-17.07
			-0.0212847	-0.0212835		- 8.53	- 8.53
	(-30;E)	0.0000005	-0.0424589	-0.0424584	0.00	-17.03	-17.03
			-0.0206116	-0.0206111		- 8.27	- 8.27
	(-90;D)	0.0	-0.0428519	-0.0428519	0.0	-17.18	-17.18
			-0.0212645	-0.0212645		- 8.53	- 8.53
	(-90;E)	0.0	-0.0436871	-0.0436871	0.0	-17.52	-17.52
			-0.0215364	-0.0215364		- 8.64	- 8.64
	(-120;D)	0.0	-0.0428195	-0.0428195	0.0	-17.17	-17.17
			-0.0214131	-0.0214131		- 8.59	- 8.59
	(-120;E)	0.0000001	-0.0432261	-0.0432261	0.00	-17.33	-17.33
			-0.0214252	-0.0214252		- 8.59	- 8.59

* Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales quasi-localisées, la valeur inférieure au calcul en base d'orbitales canoniques.

Tableau 22

Densité de spin (u.a.) sur l'hydrogène en α du centre radicalaire*

	H	orbitales quasi-localisées			orbitales canoniques	
		ρ_d	ρ_i	ρ	ρ_i	ρ
	Méthyle	0.0	-0.0194407	-0.0194407	-0.0154352	-0.0154352
	Ethyle I	0.0000004	-0.0211933	-0.0211929	-0.0149837	-0.0149834
	Ethyle II	0.0	-0.0210563	-0.0210563	-0.0148487	-0.0148487
			-0.0213294	-0.0213294	-0.0151057	-0.0151057
n-propyle	(0;D)	0.0000047	-0.0214347	-0.0214340	-0.0145046	-0.0144999
	(0;E)	0.0000090	-0.0214332	-0.0214242	-0.0145590	-0.0145500
	(-30;D)	0.0000074	-0.0217389	-0.0217315	-0.0146080	-0.0146006
		0.0000056	-0.0211861	-0.0211805	-0.0143553	-0.0143497
	(-30;E)	0.0000164	-0.0217400	-0.0217236	-0.0147153	-0.0146989
		0.0000075	-0.0211231	-0.0211156	-0.0143331	-0.0143256
	(-90;D)	0.0	-0.0217517	-0.0217517	-0.0142499	-0.0142499
			-0.0218116	-0.0218116	-0.0146500	-0.0146500
	(-90;E)	0.0	-0.0214828	-0.0214828	-0.0143420	-0.0143420
			-0.0216644	-0.0216644	-0.0148804	-0.0148804
	(-120;D)	0.0000058	-0.0217306	-0.0217248	-0.0143200	-0.0143142
		0.0000043	-0.0214517	-0.0214474	-0.0145365	-0.0145322
	(-120;E)	0.0000128	-0.0215791	-0.0215663	-0.0143651	-0.0143523
		0.0000048	-0.0213661	-0.0213613	-0.0146046	-0.0145998

* Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond à l'hydrogène H_A, la valeur inférieure à l'hydrogène H_B.

Tableau 23

Ecarts hyperfins (Oe.) sur l'hydrogène en α au centre radicalaire*

H		orbitales quasi-localisées a_d	orbitales quasi-localisées a_i	orbitales quasi-localisées a	orbitales canoniques a_i	orbitales canoniques a
Méthyle		0.0	-31.03	-31.03	-24.63	-24.63
Ethyle I		0.00	-33.82	-33.82	-23.91	-23.91
Ethyle II		0.00	-33.61	-33.61	-23.70	-23.70
			-34.04	-34.04	-24.11	-24.11
n-propyle	(0;D)	0.01	-34.21	-34.20	-23.15	-23.14
	(0;E)	0.01	-34.21	-34.20	-23.23	-23.22
	(-30;D)	0.01	-34.70	-34.69	-23.31	-23.30
			-33.81	-33.80	-22.91	-22.90
	(-30;E)	0.03	-34.70	-34.67	-23.49	-23.46
		0.01	-33.71	-33.70	-22.87	-22.86
	(-90;D)	0.0	-34.72	-34.72	-22.74	-22.74
			-34.81	-34.81	-23.38	-23.38
	(-90;E)	0.0	-34.29	-34.29	-22.89	-22.89
			-34.58	-34.58	-23.75	-23.75
	(-120;D)	0.01	-34.68	-34.67	-22.85	-22.84
			-34.24	-34.23	-23.20	-23.19
	(120;E)	0.02	-34.44	-34.42	-22.93	-22.91
		0.01	-34.10	-34.09	-23.31	-23.30

* Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond à l'hydrogène H_A, la valeur inférieure à l'hydrogène H_B.

Tableau 24

Principales contributions (u.a.) de signe positif, en orbitales quasi-localisées à la polarisation de spin sur le carbone C_2, situé en α du carbone radicalaire.

	Ethyle I	Ethyle II	n-Propyle (0;D)	n-Propyle (0;E)	n-Propyle (-30;D)	n-Propyle (-30;E)	n-Propyle (-90;D)	n-Propyle (-90;E)	n-Propyle (-120;D)	n-Propyle (-120;E)
$C_2H_1 \rightarrow C_2ry^*$	0.0028				0.0016	0.0016	0.0020	0.0021	0.0034	0.0034
$C_2H_2^*$	0.0022						0.0022	0.0023	0.0015	0.0016
$C_2H_3^*$	0.0022									
$C_2C_3^*$			0.0020	0.0020					0.0017	0.0018
$C_2C_1^*$	0.0014	0.0017	0.0014	0.0015	0.0017		0.0014	0.0011	0.0012	
$C_2H_2 \rightarrow C_2ry^*$		0.0012				0.0016	0.0020	0.0022		
$C_2H_1^*$	0.0022						0.0022	0.0023	0.0015	0.0013
$C_2H_3^*$		0.0034								
$C_2C_3^*$			0.0020	0.0020	0.0028	0.0028				
$C_2C_1^*$	0.0014	0.0014	0.0014	0.0015	0.0012	0.0014	0.0013	0.0016	0.0016	0.0017
$C_2H_3 \rightarrow C_2ry^*$		0.0012								
$C_2H_1^*$	0.0022									
$C_2H_2^*$		0.0034								
$C_2C_1^*$	0.0014	0.0014								
$C_2C_3 \rightarrow C_2ry^*$					0.0012					
$C_2H_1^*$			0.0012	0.0012					0.0012	0.0016
$C_2H_2^*$			0.0012	0.0012	0.0019	0.0019				
$C_2C_1^*$			0.0016	0.0014	0.0016	0.0014	0.0015	0.0014	0.0014	0.0016
$C_2C_1 \rightarrow C_2ry^*$			0.0024	0.0024	0.0010	0.0022				
$1sC_2^*$	0.0015	0.0015	0.0013	0.0013	0.0014	0.0013	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014
$C_1H_{A,B} \rightarrow C_1C_2^*$	0.0010	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
Contribution positive $P_{(+)}$	0.0213	0.0202	0.0185	0.0185	0.0184	0.0182	0.0181	0.0185	0.0189	0.0184

Tableau 25

Principales contributions (u.a.), de signe négatif, en orbitales quasi-localisées à la polarisation de spin sur le carbone C_2, situé en α du carbone radicalaire.

	Ethyle		n-Propyle							
	I	II	(0;D)	(0;E)	(-30;D)	(-30;E)	(-90;D)	(-90;E)	(-120;D)	(-120;E)
$1sC_2 \rightarrow 1sC_2^*$	-0.0010	-0.0010								
$C_2H_1 \rightarrow C_2ry^*$	-0.0014						-0.0016	-0.0016	-0.0018	-0.0020
$C_2H_1^*$	-0.0144		-0.0023	-0.0022			-0.0088	-0.0094	-0.0113	-0.0118
$C_2H_2 \rightarrow C_2ry^*$						-0.0013	-0.0015	-0.0016		
$C_2H_3^*$	-0.0010									
$C_2H_2^*$	-0.0034	-0.0108	-0.0023	-0.0022	-0.0082	-0.0082	-0.0088	-0.0094	-0.0029	-0.0033
$C_2H_3 \rightarrow C_2H_2^*$	-0.0010									
$C_2H_3^*$	-0.0034	-0.0108								
$C_2C_3 \rightarrow C_2ry^*$			-0.0015	-0.0015	-0.0011	-0.0011				
$C_2C_3^*$			-0.0122	-0.0124	-0.0091	-0.0092			-0.0027	-0.0027
$C_2C_1 \rightarrow C_2ry^*$	-0.0022	-0.0022	-0.0019	-0.0018	-0.0032	-0.0020	-0.0023	-0.0023	-0.0022	-0.0022
$C_2C_3^*$			-0.0010	-0.0010	-0.0010					
$C_2C_1^*$	-0.0400	-0.0400	-0.0382	-0.0381	-0.0381	-0.0380	-0.0376	-0.0377	-0.0378	-0.0377
Contribution négative $P_{(-)}$	-0.0678	-0.0648	-0.0594	-0.0592	-0.0607	-0.0598	-0.0606	-0.0620	-0.0587	-0.0597
$P_{(+)}+P_{(-)}$	-0.0465	-0.0446	-0.0409	-0.0407	-0.0423	-0.0416	-0.0425	-0.0455	-0.0398	-0.0413
contribution de polarisation de spin ρ_i	-0.0452	-0.0452	-0.0424	-0.0421	-0.0425	-0.0405	-0.0429	-0.0437	-0.0398	-0.0414

Tableau 26 - Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur l'hydrogène H_α Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, le chiffre supérieur correspond à H_A et le chiffre inférieur à H_B.

	Méthyle	Ethyle		n-Propyle							
		I	II	(0;D)	(0;E)	(-30;D)	(-30;E)	(-90;D)	(-90;E)	(-120;D)	(-120;E)
Contribution totale	-0.0194	-0.0212	-0.0211 -0.0213	-0.0214	-0.0214	-0.0217 -0.0212	-0.0217 -0.0211	-0.0218	-0.0215 -0.0217	-0.0217 -0.0215	-0.0216 -0.0214
Contribution $CH_i \rightarrow CH_i^*$	-0.0200	-0.0221	-0.0220 -0.0222	-0.0227	-0.0227	-0.0229 -0.0225	-0.0229 -0.0225	-0.0230	-0.0227 -0.0228	-0.0230 -0.0228	-0.0228 -0.0225
$<CH_i,\Psi_u\|\Psi_u,CH_i^*>=N$	-0.0292	-0.0302	-0.0300 -0.0303	-0.0304	-0.0305	-0.0307 -0.0303	-0.0308 -0.0303	-0.0303 -0.0306	-0.0303 -0.0307	-0.0306 -0.0305	-0.0304 -0.0304
$\varepsilon(CH_i^*)$	0.8381	0.8051	0.8036 0.8067	0.8008	0.8010	0.8010 0.7997	0.8019 0.8007	0.7888 0.7901	0.7982 0.8011	0.7969 0.7977	0.8001 0.8015
$\varepsilon(CH_i)$	-0.6793	-0.6721	-0.6720 -0.6722	-0.6722	-0.6718	-0.6713 -0.6728	-6.6708 -0.6729	-0.6697 -0.6736	-0.6688 -0.6747	-0.6702 -0.6733	-0.6696 -0.6641
$J(CH_i,CH_i^*)$	0.6837	0.6745	0.6744 0.6746	0.6703	0.6706	0.6701 0.6698	0.6703 0.6707	0.6776 0.6679	0.6705 0.6711	0.6696 0.6693	0.6708 0.6714
$K(\Psi_u,CH_i^*)$	0.0273	0.0275	0.0275 0.0276	0.0277	0.0278	0.0280 0.0276	0.0280 0.0276	0.0276 0.0276	0.0278 0.0278	0.0279 0.0277	0.0279 0.0277
$K(\Psi_u,CH_i)$	0.0419	0.0423	0.0420 0.0426	0.0422	0.0423	0.0424 0.0419	0.0426 0.0420	0.0417 0.0427	0.0415 0.0428	0.0421 0.0423	0.0420 0.0424
Total dénominateur D	-0.9030	-0.8726	-0.8707 -0.8745	-0.8727	-0.8724	-0.8726 -0.8722	-0.8730 -0.8725	-0.8602 -0.8661	-0.8659 -0.8751	-0.8675 -0.8717	-0.8687 -0.8743
$C_I = N/D$	0.0323	0.0346	0.0345 0.0347	0.0349	0.0350	0.0352 0.0347	0.0353 0.0347	0.0352 0.0353	0.0349 0.0350	0.0352 0.0350	0.0350 0.0347
$CH_i(\vec{H_i})$	0.4278	0.4244	0.4245 0.4242	0.4242	0.4242	0.4243 0.4244	0.4243 0.4245	0.4250 0.4244	0.4215 0.4251	0.4247 0.4244	0.4249 0.4249
$CH_i^*(\vec{H_i})$	0.7250	0.7523	0.7506 0.7538	0.7656	0.7632	0.7672 0.7648	0.7655 0.7621	0.7672 0.7665	0.7644 0.7640	0.7675 0.7662	0.7640 0.7624
$CH_i(\vec{H_i}).CH_i^*(\vec{H_i})$	0.3102	0.3193	0.3186 0.3198	0.3248	0.3237	0.3255 0.3246	0.3248 0.3235	0.3260 0.3253	0.3222 0.3248	0.3259 0.3252	0.3246 0.3239

Tableau 27

Densité de spin (u.a.) et écarts hyperfins (Oe.) sur le carbone en β du carbone radicalaire*.

		ρ_{dir}	ρ_{ind}	ρ	a_{dir}	a_{ind}	a
n-propyle décalé	0	0.0357540	0.0210146	0.0567686	14.34	8.43	22.77
			0.0174482	0.0532022		7.00	21.33
	30	0.0266971	0.0156824	0.0423795	10.71	6.29	17.00
			0.0128473	0.0395444		5.15	15.86
	60	0.0088166	0.0046040	0.0134206	3.54	1.85	5.39
			0.0035904	0.0124070		1.44	4.98
	90	0.0	-0.0011148	-0.0011148	0.0	-0.45	-0.45
			-0.0009274	-0.0009274		-0.37	-0.37
n-propyle éclipsé	0	0.0396154	0.0237122	0.0633276	15.89	9.51	25.40
			0.0195667	0.0591821		7.84	23.73
	30	0.0295658	0.0176566	0.0472224	11.86	7.08	18.94
			0.0144237	0.0439895		5.78	17.64
	60	0.0097645	0.0051535	0.0149020	3.92	2.06	5.98
			0.0041664	0.0139309		1.67	5.59
	90	0.0	-0.0013618	-0.0013618	0.0	-0.55	-0.55
			-0.0009672	-0.0009672		-0.39	-0.39

* Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales quasi-localisées, l'inférieure au calcul en base d'orbitales canoniques.

Tableau 28

Principales contributions (u.a.), en orbitales quasi-localisées, à la polarisation de spin sur le carbone C_3, en β du carbone radicalaire.

θ	0		30		60		90	
	D	E	D	E	D	E	D	E
$1sC_3 \rightarrow 1sC_3^*$	0.0024920	0.0027660	0.0018580	0.0020680	0.0005640	0.0007100	-0.0000620	0.0000220
$C_2C_3 \rightarrow C_2C_3^*$	0.0127440	0.0128540	0.0095700	0.0096240	0.0029540	0.0029540	-0.0004840	-0.0005440
C_3ry^*	0.0040920	0.0039060	0.0031200	0.0029680	0.0009820	0.0010600	-0.0001700	-0.0001140
$C_1C_2 \rightarrow C_1C_2^*$	-0.0001780	-0.0001860	-0.0001720	-0.0001780	-0.0001660	-0.0001660	-0.0001660	-0.0001620
C_3ry^*	0.0001950	0.0001560	0.0000900	0.0000520	-0.0000920	-0.0000720	-0.0001760	-0.0001360
Total	0.0193450	0.0194960	0.0144660	0.0145340	0.0042420	0.0044860	-0.0010580	-0.0009340
Contribution de polarisation de spin ρ_i	0.0210150	0.0237120	0.0156820	0.0176570	0.0046040	0.0051540	-0.0011150	-0.0013620

Tableau 29 - Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur le carbone C_β.

θ	n-Propyle décalé 0	30	60	90
Contribution $C_2C_3 \rightarrow C_2C_3*$	0.01274374	0.00957030	0.00295364	-0.00048314
$<C_2C_3,\varphi_u\|\varphi_u,C_2C_3*>$ = N	0.00865899	0.00637486	0.00189331	-0.00030400
$\varepsilon(C_2C_3*)$	0.64356061	0.64254997	0.64060756	0.63955555
$\varepsilon(C_2C_3)$	-0.69286641	-0.69178337	-0.68953904	-0.68836384
$J(C_2C_3,C_2C_3*)$	0.61110385	0.61224095	0.61451034	0.61565187
$K(\varphi_u,C_2C_3*)$	0.00911550	0.00691477	0.00259963	0.00048971
$K(\varphi_u,C_2C_3)$	0.01389951	0.01053202	0.00389389	0.00062055
Total dénominateur D	-0.74833818	-0.73953918	-0.72212978	-0.71337777
C_I = N/D	-0.01157095	-0.00862004	-0.00262184	0.00042614
$C_2C_3(\vec{C}_3)$	0.69006386	0.69411199	0.70202487	0.70588179
$C_2C_3*(\vec{C}_3)$	0.79800943	0.79975364	0.80235884	0.80308292
$C_2C_3(\vec{C}_3).C_2C_3^*(\vec{C}_3)$	0.55067747	0.55511859	0.56327586	0.56688161

Tableau 29 bis - Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur le carbone C_β.

θ	n-Propyle éclipsé 0	30	60	90
Contribution $C_2C_3 \rightarrow C_2C_3*$	0.01285266	0.00962396	0.00295432	-0.00054370
$<C_2C_3,\varphi_u\|\varphi_u,C_2C_3*>$ = N	0.00871525	0.00639892	0.00188617	-0.00033976
$\varepsilon(C_2C_3*)$	0.64605548	0.64446481	0.64219394	0.64125705
$\varepsilon(C_2C_3)$	-0.69300767	-0.69205798	-0.69013616	-0.68916835
$J(C_2C_3,C_2C_3*)$	0.61205905	0.61304305	0.61534797	0.61663959
$K(\varphi_u,C_2C_3*)$	0.00924805	0.00699533	0.00264265	0.00049300
$K(\varphi_u,C_2C_3)$	0.01370116	0.01036624	0.00379127	0.00054574
Total dénominateur D	-0.74995332	-0.74084131	-0.72341606	-0.71482456
C_I = N/D	-0.01162105	-0.00863736	-0.00260731	-0.00047530
$C_2C_3(\vec{C}_3)$	0.69093347	0.69518432	0.70376010	0.70812876
$C_2C_3^*(\vec{C}_3)$	0.80047718	0.80138657	0.80502647	0.80769208
$C_2C_3(\vec{C}_3).C_2C_3^*(\vec{C}_3)$	0.55307648	0.55711138	0.56654551	0.57194999

Tableau 30 - Densité de spin (u.a.) et écarts hyperfins (Oe.) sur l'hydrogène en β du carbone radicalaire * .

	θ	0	30	60	90	120	150
Ethyle	ρ_{dir}	0.0120323	0.0089604	0.0029456	0.0	0.0029456	0.0089604
	ρ_{ind}	0.0095456	0.0071859	0.0021112	-0.0006039	0.0021112	0.0071859
		0.0085770	0.0064802	0.0019595	-0.0002066	0.0019595	0.0064802
	ρ	0.0215779	0.0161463	0.0050568	-0.0006039	0.0050568	0.0161463
		0.0206093	0.0154406	0.0049051	-0.0002066	0.0049051	0.0154406
	a_{dir}	19.20	14.30	4.70	0.0	4.70	14.30
	a_{ind}	15.23	11.47	3.37	-0.96	3.37	11.47
		13.69	10.34	3.13	-0.33	3.13	10.34
	a	34.43	25.77	8.07	-0.96	8.07	25.77
		32.89	24.64	7.83	-0.33	7.83	24.64
n-propyle décalé	ρ_{dir}	0.0109399	0.0084559	0.0029907	0.0000115	0.0023865	0.0078498
	ρ_{ind}	0.0081083	0.0063166	0.0019968	-0.0005920	0.0014091	0.0057918
		0.0069138	0.0054758	0.0017258	-0.0002651	0.0013568	0.0049099
	ρ	0.0190482	0.0147725	0.0049875	-0.0005805	0.0037956	0.0136416
		0.0178537	0.0139317	0.0047165	-0.0002536	0.0037433	0.0127597
	a_{dir}	17.46	13.50	4.77	0.02	3.81	12.53
	a_{ind}	12.94	10.08	3.19	-0.94	2.25	9.24
		11.03	8.73	2.75	-0.42	2.17	7.83
	a	30.40	23.58	7.96	-0.92	6.06	21.77
		28.49	22.23	7.53	-0.40	5.98	20.36
n-propyle éclipsé	ρ_{dir}	0.0113814	0.0091668	0.0034630	0.0000475	0.0021847	0.0078224
	ρ_{ind}	0.0083975	0.0067429	0.0023367	-0.0005346	0.0012729	0.0057433
		0.0072888	0.0060646	0.0021338	-0.0002249	0.0011980	0.0049214
	ρ	0.0197789	0.0159097	0.0057997	-0.0004871	0.0034576	0.0135657
		0.0186702	0.0152314	0.0055968	-0.0001774	0.0033827	0.0127438
	a_{dir}	18.16	14.63	5.53	0.08	3.49	12.48
	a_{ind}	13.40	10.76	3.73	-0.85	2.03	9.17
		11.64	9.68	3.40	-0.36	1.91	7.86
	a	31.56	25.39	9.26	-0.77	5.52	21.65
		29.80	24.31	8.93	-0.28	5.40	20.34

* Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation effectué en base d'orbitales quasi-localisées, l'inférieure au calcul en base d'orbitales canoniques.

Tableau 31

Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur l'hydrogène H_β du radical éthyle.

θ	0	30	60	90
Contribution totale ρ_i	0.0095456	0.0071859	0.0021112	-0.0006039
Contribution $CH_i \rightarrow CH_i^*$	0.0087227	0.0066331	0.0021243	-0.0002897
$\langle CH_i, \varphi_u \mid \varphi_u, CH_i^* \rangle = N$	0.0121448	0.0089927	0.0027290	-0.0003622
$\varepsilon(CH_i^*)$	0.8391979	0.8367346	0.8317103	0.8289956
$\varepsilon(CH_i)$	-0.6598811	-0.6584217	-0.6554656	-0.6539634
$J(CH_i, CH_i^*)$	0.6590770	0.6627149	0.6702325	0.6738742
$K(\varphi_u, CH_i^*)$	0.0160900	0.0121903	0.0043437	0.0004888
$K(\varphi_u, CH_i)$	0.0156852	0.0118669	0.0042999	0.0005563
Total dénominateur D	-0.8717773	-0.8564985	-0.8255871	-0.8101298
$C_I = N/D$	-0.0139311	-0.0104994	-0.0033055	0.0004471
$CH_i(\vec{H}_i)$	0.42348437	0.42502776	0.42808350	0.42959738
$CH_i^*(\vec{H}_i)$	0.73926086	0.74320528	0.75061727	0.75430444
$CH_i(\vec{H}_i).CH_i^*(\vec{H}_i)$	0.31306542	0.31588288	0.32132687	0.32404721

Tableau 32

Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur l'hydrogène H_β du n-propyle.

θ	0	30	60	90	120	150
n-Propyle décalé						
Contribution totale ρ_i	0.0081083	0.0063166	0.0019968	-0.0005920	0.0014091	0.0057918
Contribution $CH_i \rightarrow CH_i^*$	0.0073842	0.0057180	0.0019415	-0.0002605	0.0015888	0.0054457
$<CH_i,\varphi_u\|\varphi_u,CH_i^*> = N$	0.0098534	0.0074925	0.0024329	-0.0003186	0.0019817	0.0070910
$\varepsilon(CH_i)$	-0.6609803	-0.6600310	-0.6574878	-0.6557445	-0.6566869	-0.6593670
$\varepsilon(CH_i^*)$	0.8384585	0.8365775	0.8337003	0.8337874	0.8359307	0.8378744
$J(CH_i,CH_i^*)$	0.6682543	0.6698779	0.6727012	0.6743169	0.6729697	0.6697895
$K(\varphi_u,CH_i)$	0.0145856	0.0112741	0.0042463	0.0005093	0.0037471	0.0108027
$K(\varphi_u,CH_i^*)$	0.0108484	0.0085128	0.0033734	0.0004821	0.0027155	0.0079338
Total dénominateur D	-0.8566185	-0.8465175	-0.8261073	-0.8162063	-0.8261105	-0.8461894
$C_I = N/D$	-0.0115027	-0.0088510	-0.0029450	0.0003903	-0.0023988	-0.0083799
$CH_i(\vec{H}_i)$	0.4251248	0.4264380	0.4292378	0.4307874	0.4295101	0.4266510
$CH_i^*(\vec{H}_i)$	0.7550223	0.7574790	0.7679400	0.7747648	0.7710461	0.7715758
$CH_i(\vec{H}_i).CH_i^*(\vec{H}_i)$	0.3209787	0.3230178	0.3296289	0.3337589	0.3311721	0.3249271

Tableau 32 bis

Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur l'hydrogène H_β du n-propyle.

θ	0	30	60	90	120	150
n-Propyle éclipsé						
Contribution totale ρ_i	0.0083875	0.0067429	0.0023367	-0.0005346	0.0012729	0.0057433
Contribution $CH_i \rightarrow CH_i^*$	0.0075916	0.0060574	0.0022048	-0.0002264	0.0014918	0.0054406
$<CH_i,\varphi_u\|\varphi_u,CH_i^*> = N$	0.0101897	0.0079958	0.0027797	-0.0002778	0.0018642	0.0071064
$\varepsilon(CH_i)$	-0.6602066	-0.6596540	-0.6569350	-0.6547106	-0.6553470	-0.6581063
$\varepsilon(CH_i^*)$	0.8433655	0.8414657	0.8384302	0.8383002	0.8405098	0.8427835
$J(CH_i,CH_i^*)$	0.6695165	0.6709594	0.6740182	0.6759462	0.6747539	0.6714414
$K(\varphi_u,CH_i)$	0.0150031	0.0120004	0.0047395	0.0005113	0.0034658	0.0107100
$K(\varphi_u,CH_i^*)$	0.0111623	0.0089874	0.0036889	0.0004868	0.0025708	0.0079267
Total dénominateur D	-0.8602209	-0.8511841	-0.8297754	-0.8180646	-0.8271394	-0.8480871
$C_I = N/D$	-0.0118454	-0.0093937	-0.0033499	0.0003395	-0.0022538	-0.0083793
$CH_i(\vec{H}_i)$	0.4251480	0.4262953	0.4292013	0.4309446	0.4297692	0.4266761
$CH_i^*(\vec{H}_i)$	0.7537188	0.7562895	0.7667281	0.7737121	0.7700758	0.7605088
$CH_i(\vec{H}_i).CH_i^*(\vec{H}_i)$	0.3204420	0.3224027	0.3290807	0.3334271	0.3309549	0.3246430

Tableau 33 - Principales contributions (u.a.) à ρ_{ind} pour un atome en β situé dans le plan nodal de l'orbitale χ.

$i = C_\alpha M_\beta$	Ethyle		n-Propyle		
		D	E	D	E
	H_β	H_β	H_β	C_β	C_β
$i \rightarrow i^*$	-0.0002900	-0.0002600	-0.0002260	-0.0004840	-0.0005440
$\dot{C}C_\alpha^*$	-0.0000740	-0.0000800	-0.0000740	-0.0000920	-0.0000900
$\dot{C}C_\alpha \rightarrow i^*$	-0.0000200	-0.0000240	-0.0000220	-0.0000400	-0.0000440
$\dot{C}C_\alpha^*$	-0.0000850	-0.0000900	-0.0000960	-0.0001660	-0.0001620
$j_{cis} \rightarrow i^*$	-0.0000370	-0.0000400	-0.0000360	-0.0000860	-0.0001040
$\dot{C}C_\alpha^*$	-0.0000360	-0.0000360	-0.0000400	-0.0000580	-0.0000880
$j_{trans} \rightarrow i^*$	-0.0000040	-0.0000000	-0.0000030	-0.0000280	-0.0000300
$\dot{C}C_\alpha^*$	+0.0000320	+0.0000330	+0.0000330	+0.0000660	+0.0000720
$j(0) \rightarrow i^*$					-0.0000060
$\dot{C}C_\alpha^*$					-0.0000940
$j(\pm180) \rightarrow i^*$				+0.0000780	
$\dot{C}C_\alpha^*$				+0.0000920	
Total	-0.0005140	-0.0004970	-0.0004640	-0.0007180	-0.00010900
Contribution totale ρ_{ind}	-0.0006040	-0.0005920	-0.0005340	-0.0011150	-0.0013620

Tableau 34 - Densité de spin (10^7 u.a.) et écarts hyperfins (Oe.) sur l'hydrogène en γ du carbone radicalaire* . Contribution directe.

γ \ θ_{Me}	ρ_{dir}				a_{dir}			
	0	-30	-90	-120	0	-30	-90	-120
-180°	16547	12344	0	4066	2.64	1.97	0.0	0.65
-120°	6218	4385	11	1787	0.99	0.70	0.00	0.29
- 60°	1245	1080	5	240	0.20	0.17	0.00	0.04
0°	6960	5297	0	1083	1.11	0.85	0.00	0.29
60°	1245	820	5	418	0.20	0.13	0.00	0.07
120°	6218	4923	11	1318	0.99	0.79	0.00	0.21
180°	16547	12344	0	4066	2.64	1.97	0.00	0.65

* Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales quasi-localisées, l'inférieure au calcul en base d'orbitales canoniques.

Tableau 35 - Densité de spin (10^7 u.a.) et écarts hyperfins (Oe.) sur l'hydrogène en γ du carbone radicalaire* . Contribution indirecte.

γ \ θ_{Me}	ρ_{ind} 0	-30	-90	-120	a_{ind} 0	-30	-90	-120
-180°	10813	7756	-1637	1524	1.73	1.24	-0.26	0.24
	5960	3459	-5432	-2288	0.95	0.55	-0.87	-0.37
-120°	84	- 24	- 762	- 516	0.01	-0.00	-0.12	-0.08
	-1712	-1479	-4200	-3690	-0.27	-0.24	-0.67	-0.59
- 60°	-5564	-3821	-1695	-3343	-0.89	-0.61	-0.27	-0.53
	-5269	-4043	-3520	-4114	-0.84	-0.64	-0.56	-0.66
0°	-5687	-4569	-1387	-2415	-0.91	-0.73	-0.22	-0.39
	-3735	-3972	-5341	-4037	-0.60	-0.64	-0.85	-0.65
60°	-5564	-5230	-1694	-1856	-0.89	-0.83	-0.27	-0.30
	-5269	-5016	-3520	-3165	-0.84	-0.80	-0.56	-0.51
120°	84	- 66	-764	-412	0.01	-0.01	-0.12	-0.07
	-1712	-2450	-4200	-2474	-0.27	-0.39	-0.67	-0.39
180°	10813	7756	-1637	1524	1.73	1.24	-0.26	0.24
	5960	3459	-5432	-2288	0.95	0.55	-0.87	-0.37

Tableau 36 - Densité de spin (10^7 u.a.) et écarts hyperfins (Oe.) sur l'hydrogène en γ du carbone radicalaire *. Contribution totale

γ \ θ_{Me}	ρ 0	-30	-90	-120	a 0	-30	-90	-120
-180°	27360	20100	-1637	5590	4.37	3.21	-0.26	0.89
	22507	15803	-5432	1778	3.59	2.52	-0.87	0.28
-120°	6302	4361	- 751	1271	1.00	0.70	-0.12	0.21
	4506	2906	-4189	-1903	0.72	0.46	-0.67	-0.30
- 60°	-4319	-2741	-1690	-3103	-0.69	-0.44	-0.27	-0.49
	-4024	-2963	-3515	-3874	-0.64	-0.47	-0.56	-0.62
0°	1273	728	-1387	- 612	0.20	0.12	-0.22	-0.10
	3225	1325	-5341	-2234	0.51	0.21	-0.85	-0.36
60°	-4319	-4410	-1690	-1438	-0.69	-0.70	-0.27	-0.23
	-4024	-4196	-3515	-2747	-0.64	-0.67	-0.56	-0.44
120°	6302	4857	- 751	906	1.00	0.78	-0.12	0.14
	4506	2473	-4189	-1156	0.72	0.40	-0.67	-0.18
180°	27360	20100	-1637	5590	4.37	3.21	-0.26	0.89
	22507	15803	-5432	1778	3.59	2.52	-0.87	0.28

* Lorsque deux valeurs sont données pour une conformation, la valeur supérieure correspond au calcul de perturbation en base d'orbitales quasi-localisées, l'inférieure au calcul en base d'orbitales canoniques.

Tableau 37

Principales contributions (10^7 u.a.) à la polarisation de spin sur l'hydrogène H_γ du radical n-Propyle.

θ_{Me} \ γ		-180	-120	-60	0	60	120
0	$i \rightarrow i^*$	9672	-768	-6382	-10667	-6382	-768
	$i \rightarrow R_{i^*}$	8024	-1724	-5972	-7699	-5972	-1724
	$i \rightarrow \Sigma R_{j^*}$	246	912	292	128	292	912
	$i \rightarrow C_2C_3^*$	1140	746	-558	-1928	-558	746
	$i \rightarrow C_3ry^*$	904	-198	620	3592	620	-198
	$C_2C_3 \rightarrow C_2C_3^*$	288	262	262	296	262	262
	Total	10602	- 2	-5356	-5611	-5356	- 2
	Contribution totale ρ_{ind}	10813	84	-5564	-5687	-5564	84
- 30	$i \rightarrow i^*$	7096	-304	-4408	-8162	-5552	-1012
	$i \rightarrow R_{i^*}$	5886	-1150	-4062	-5934	-5372	-1554
	$i \rightarrow \Sigma R_{j^*}$	464	584	256	102	202	842
	$i \rightarrow C_2C_3^*$	848	514	-268	-1466	-586	612
	$i \rightarrow C_3ry^*$	638	- 50	324	2650	518	-290
	$C_2C_3 \rightarrow C_2C_3^*$	206	192	196	224	198	192
	Total	8022	90	-3554	-4324	-5040	-198
	Contribution totale ρ_{ind}	7756	-24	-3821	-4569	-5230	- 66

Tableau 38

Principales contributions (10^7 u.a.) à la polarisation de spin sur l'hydrogène H_γ du radical n-Propyle.

θ_{Me} \ γ		-180	-120	-60	0	60	120
-90	$i \rightarrow i^*$	-974	-440	-1008	-282	-1008	-440
	$i \rightarrow R_{i^*}$	-876	-440	-1240	-616	-1240	-440
	$i \rightarrow \Sigma R_{j^*}$	0	0	36	0	36	0
	$i \rightarrow C_2C_3^*$	34	0	0	0	0	0
	$i \rightarrow C_3ry^*$	-108	-92	-192	-376	-192	-92
	$C_2C_3 \rightarrow C_2C_3^*$	0	0	0	0	0	0
	Total	-1018	-532	-1396	-992	-1396	-532
	Contribution totale ρ_{ind}	-1637	-762	-1695	-1387	-1695	-762
-120	$i \rightarrow i^*$	1764	-894	-2896	-2984	-1700	-106
	$i \rightarrow R_{i^*}$	1426	-942	-3042	-2412	-1654	-476
	$i \rightarrow \Sigma R_{j^*}$	164	412	86	52	136	98
	$i \rightarrow C_2C_3^*$	260	232	-314	-504	0	134
	$i \rightarrow C_3ry^*$	132	-242	116	670	-118	20
	$C_2C_3 \rightarrow C_2C_3^*$	58	56	62	70	62	56
	Total	2040	-484	-3092	-2124	-1574	-168
	Contribution totale ρ_{ind}	1524	-516	-3343	-2415	-1856	-412

Tableau 39

Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur l'hydrogène H_γ du n-Propyle (θ_{Me} = 0°).

γ	-180°	-120°	-60°	0°	60°	120°
Contribution totale ρ_{ind}	0.0010813	0.0000084	-0.0005564	-0.0005687	-0.0005564	0.0000084
Contribution $CH_i \rightarrow CH_i^*$	0.0009671	-0.0000767	-0.0006383	-0.0010667	-0.0006383	-0.0000767
$\langle CH_i, \varphi_u \vert \varphi_u, CH_i^* \rangle$ = N	0.0012216	-0.0000973	-0.0007998	-0.0013587	-0.0007998	-0.0000973
$\varepsilon(CH_i)$	-0.6499436	-0.6487919	-0.6484135	-0.6475071	-0.6484135	-0.6487918
$\varepsilon(CH_i^*)$	0.8306779	0.8383486	0.8331271	0.8442436	0.8331272	0.8383483
$J(CH_i, CH_i^*)$	0.6721955	0.6747772	0.6732693	0.6753313	0.6732691	0.6747771
$K(\varphi_u, CH_i)$	0.0029007	0.0017930	0.0010935	0.0028150	0.0010935	0.0017930
$K(\varphi_u, CH_i^*)$	0.0028453	0.0016271	0.0009681	0.0015655	0.0009681	0.0016271
Total dénominateur D	-0.8141720	-0.8157834	-0.8103328	-0.8207999	-0.8103331	-0.8157831
C_I = N/D	-0.0015004	0.0001193	0.0009870	0.0016553	0.0009870	0.0001193
$CH_i(\vec{H}_i)$	0.4299659	0.4303969	0.4304031	0.4300214	0.4304031	0.4303969
$CH_i^*(\vec{H}_i)$	0.7495849	0.7470215	0.7512082	0.7492879	0.7512078	0.7470208
$CH_i(\vec{H}_i).CH_i^*(\vec{H}_i)$	0.3222960	0.3215373	0.3233223	0.3222098	0.3233229	0.3215154

Tableau 40

Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur l'hydrogène H_γ du n-Propyle (θ_{Me} = -30°).

γ	-180°	-120°	-60°	0°	60°	120°
Contribution totale ρ_{ind}	0.0007756	-0.0000024	-0.0003821	-0.0004569	-0.0005230	-0.0000066
Contribution $CH_i \rightarrow CH_i^*$	0.0007095	-0.0000304	-0.0004408	-0.0009620	-0.0005551	-0.0001014
$\langle CH_i, \varphi_u \vert \varphi_u, CH_i^* \rangle$ = N	0.0008917	-0.0000384	-0.0005527	-0.0010374	-0.0006962	-0.0001281
$\varepsilon(CH_i)$	-0.6494471	-0.6481318	-0.6491562	-0.6480658	-0.6482775	-0.6487500
$\varepsilon(CH_i^*)$	0.8305773	0.8381151	0.8325154	0.8437377	0.8330878	0.8379861
$J(CH_i, CH_i^*)$	0.6725777	0.6747692	0.6732783	0.6755208	0.6732955	0.6749679
$K(\varphi_u, CH_i)$	0.0022181	0.0012843	0.0007435	0.0021627	0.0009906	0.0014414
$K(\varphi_u, CH_i^*)$	0.0021637	0.0012537	0.0008331	0.0011935	0.0007579	0.0012098
Total dénominateur D	-0.8118286	-0.8140156	-0.8099699	-0.8196398	-0.8098168	-0.8144195
C_I = N/D	-0.0010984	0.0000472	0.0006824	0.0012657	0.0008585	0.0001573
$CH_i(\vec{H}_i)$	0.4301852	0.4306594	0.4306674	0.4302919	0.4303061	0.4303046
$CH_i^*(\vec{H}_i)$	0.7507883	0.7473315	0.7499732	0.7493158	0.7516145	0.7480294
$CH_i(\vec{H}_i).CH_i^*(\vec{H}_i)$	0.3229780	0.3218453	0.3229870	0.3224245	0.3233491	0.3218805

Tableau 41

Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur l'hydrogène H_γ du n-Propyle (θ_{Me} = -90°).

γ	-180°	-120°	-60°	0°	60°	120°
Contribution totale ρ_{ind}	-0.0001637	-0.0000762	-0.0001695	-0.0001387	-0.0001694	-0.0000764
Contribution $CH_i \rightarrow CH_i*$	-0.0000974	-0.0000440	-0.0001008	-0.0000281	-0.0001008	-0.0000434
$\langle CH_i, \varphi_u \vert \varphi_u, CH_i* \rangle$ = N	-0.0001204	-0.0000554	-0.0001261	-0.0000356	-0.0001604	-0.0000552
$\varepsilon(CH_i)$	-0.6479008	-0.6474740	-0.6497486	-0.6501850	-0.6497486	-0.6474740
$\varepsilon(CH_i*)$	0.8294946	0.8382117	0.8314157	0.8412395	0.8314165	0.8382237
$J(CH_i, CH_i*)$	0.6735696	0.6754151	0.6731943	0.6760503	0.6731937	0.6754194
$K(\varphi_u, CH_i)$	0.0001948	0.0000912	0.0001951	0.0002028	0.0001951	0.0000912
$K(\varphi_u, CH_i*)$	0.0001390	0.0000818	0.0002906	0.0000627	0.0002910	0.0000812
Total dénominateur D	-0.8041597	-0.8104436	-0.8084556	-0.8158398	-0.8084574	-0.8104508
C_I = N/D	0.0001497	0.0000684	0.0001560	0.0000436	0.0001984	0.0000681
$CH_i(\vec{H}_i)$	0.4308002	0.4308142	0.4304858	0.4315072	0.4304858	0.4308142
$CH_i*(\vec{H}_i)$	0.7548375	0.7477695	0.7509350	0.7481502	0.7509352	0.7477722
$CH_i(\vec{H}_i).CH_i*(\vec{H}_i)$	0.3251842	0.3221497	0.3232669	0.3228322	0.3232669	0.3221509

Tableau 42

Contribution prépondérante à la polarisation de spin sur l'hydrogène H_γ du n-Propyle (θ_{Me} = -120°).

γ	-180°	-120°	-60°	0°	60°	120°
Contribution totale ρ_{ind}	0.0001524	-0.0000516	-0.0003343	-0.0002415	-0.0001856	-0.0000412
Contribution $CH_i \rightarrow CH_i*$	0.0001765	-0.0000894	-0.0002895	-0.0002984	-0.0001700	-0.0000106
$\langle CH_i, \varphi_u \vert \varphi_u, CH_i* \rangle$ = N	0.0002195	-0.0001126	-0.0003624	-0.0003777	-0.0002128	-0.0000133
$\varepsilon(CH_i)$	-0.6484352	-0.6480744	-0.6488829	-0.6493857	-0.6498985	-0.6474740
$\varepsilon(CH_i*)$	0.8300347	0.8378944	0.8324900	0.8422097	0.8313818	0.8379428
$J(CH_i, CH_i*)$	0.6732746	0.6752576	0.6733151	0.6758699	0.6731844	0.6750845
$K(\varphi_u, CH_i)$	0.0008654	0.0005905	0.0005419	0.0008528	0.0002952	0.0004332
$K(\varphi_u, CH_i*)$	0.0008106	0.0004322	0.0004223	0.0004441	0.0004911	0.0004844
Total dénominateur D	-0.8068712	-0.8117339	-0.8090220	-0.8170225	-0.8088822	-0.8112500
C_I = N/D	-0.0002720	0.0001387	0.0004479	0.0004623	0.0002631	0.0000164
$CH_i(\vec{H}_i)$	0.4306023	0.4305069	0.4302141	0.4310175	0.4307514	0.4308661
$CH_i*(\vec{H}_i)$	0.7534076	0.7485760	0.7512101	0.7487898	0.7499960	0.7477561
$CH_i(\vec{H}_i).CH_i*(\vec{H}_i)$	0.3244191	0.3222671	0.3231812	0.3227415	0.3230618	0.3221828

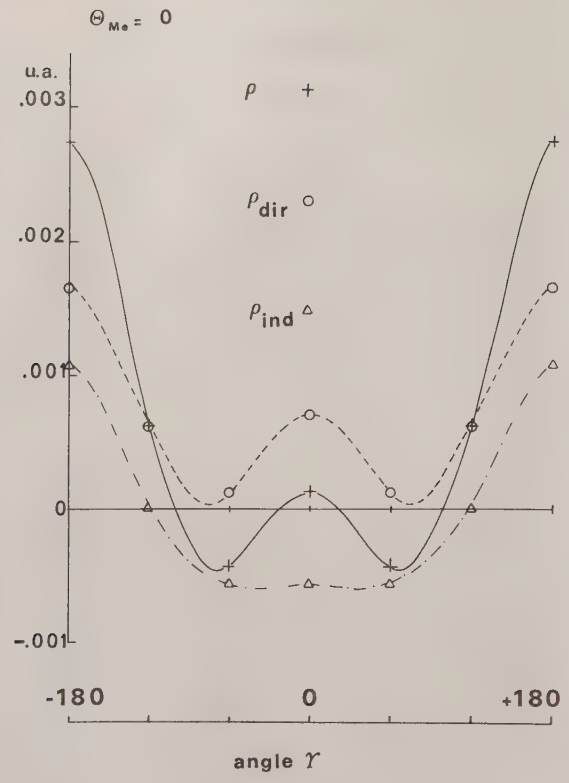


Figure 12

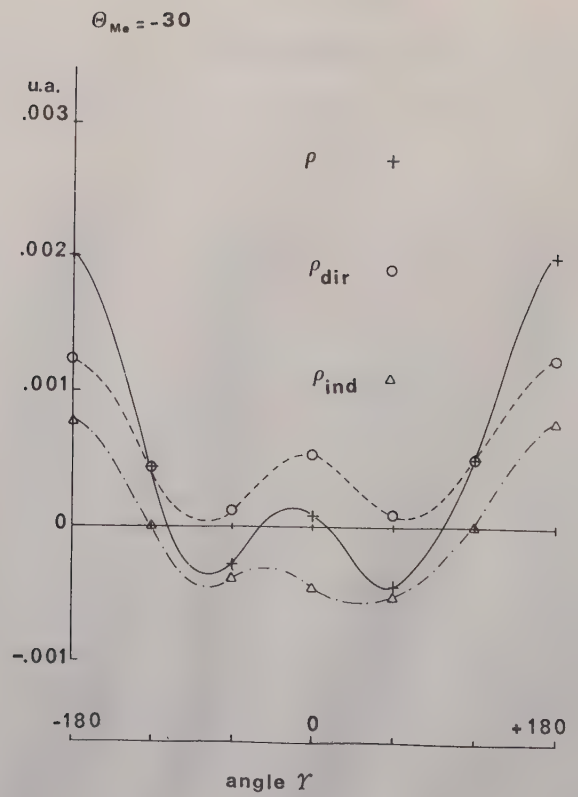


Figure 13

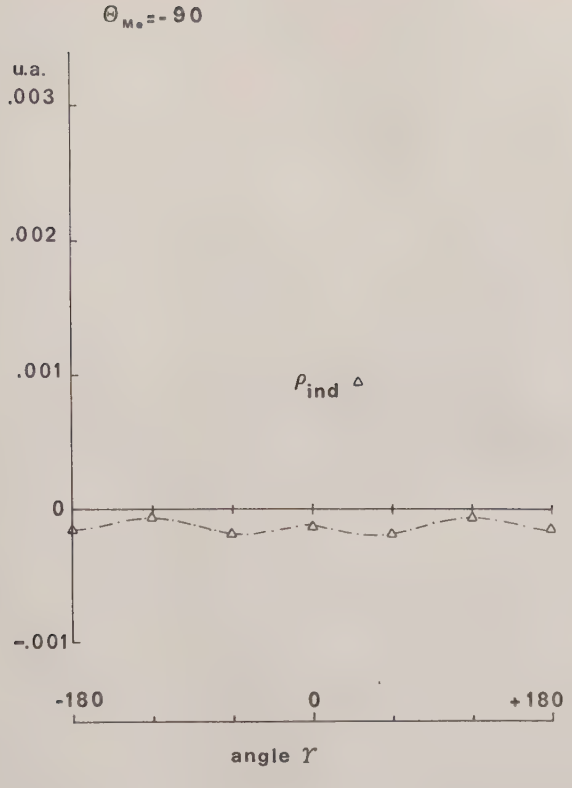


Figure 14

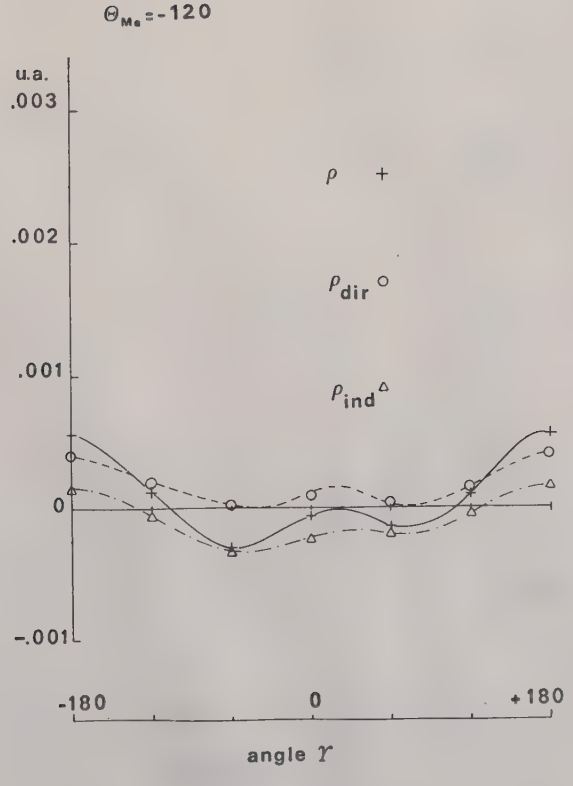


Figure 15

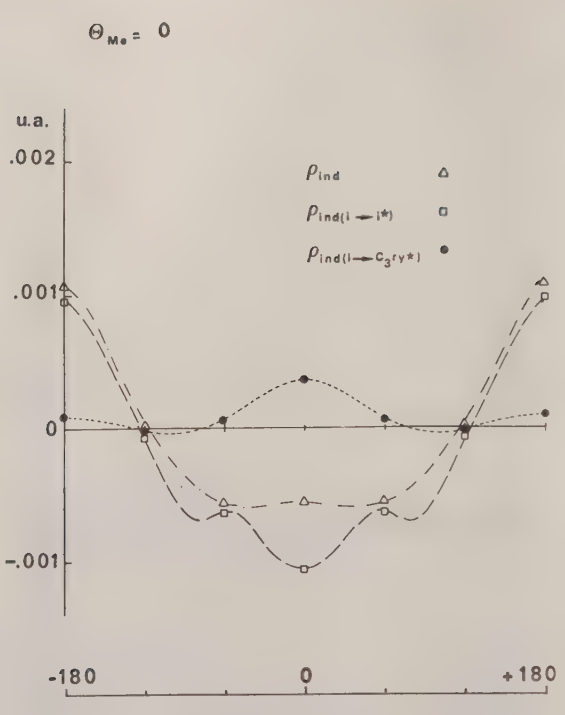


Figure 16

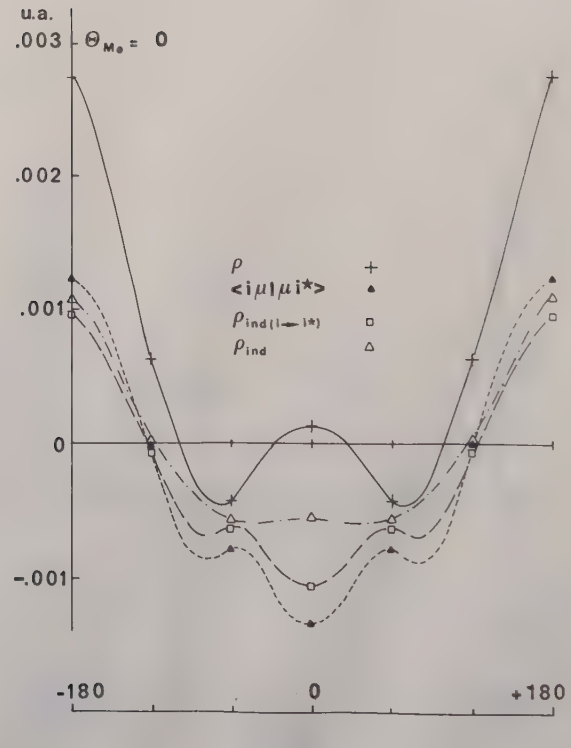


Figure 17

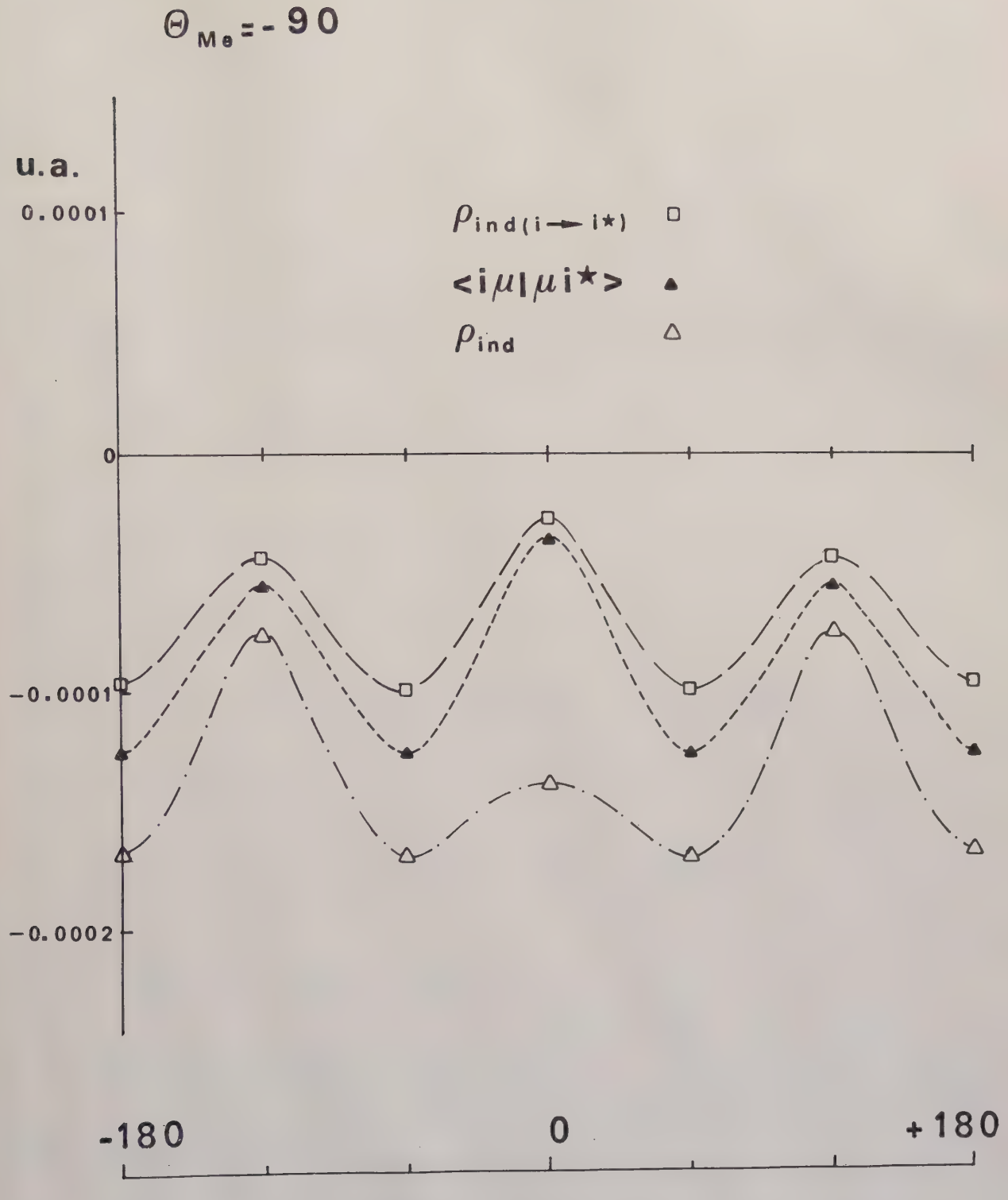

$\Theta_{Me} = -90$
u.a.
0.0001
0
-0.0001
-0.0002
$\rho_{ind(i \rightarrow i^*)}$
$\langle i\mu | \mu i^* \rangle$
ρ_{ind}
-180
0
+180
angle γ

Figure 18

BIBLIOGRAPHIE

[1] FESSENDEN R.W., SCHULER R.H.
J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963)

[2] KRUSIC P.J., KOCHI J.K.
J. Amer. Chem. Soc.,93, 846 (1971)

[3] HIPPLE J.A., STEVENSON D.P.
Phys. Rev., 63, 14 (1943)

[4] LOSSING F.P., DE SOUZA J.B.
J. Amer. Chem. Soc., 81, 28 (1959)

[5] FESSENDEN R.W.
J. Chim. Phys., 61, 1570 (1964)

[6] HOYLAND J.R.
J. Chem. Phys., 49, 1908 (1968)

[7] BERTHIER G., MEYER A.Y., PRAUD L.
Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, 3, 174 (1971)

[8] Mc CONNELL H.M.
J. Chem. Phys., 28, 1188 (1958)

[9] DOUADY J., ELLINGER Y., RASSAT A., SUBRA R., BERTHIER G.
Mol. Phys., 17, 217 (1969)

[10] MULLIKEN R.S.
J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955)

[11] ELLINGER Y., RASSAT A., SUBRA R., BERTHIER G., MILLIE P.
Chem. Phys. Letters, 11, 362 (1971)

[12] FESSENDEN R.W.
J. Phys. Chem., 71, 74 (1967)

[13] HELLER C., Mc CONNELL H.M.
J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960)

[14] DOUADY J.
Programme "DDMAL", D.I.GREN CEN GRENOBLE (1972)

[15] STONE E.W., MAKI A.H.
J. Chem. Phys. 37, 1326 (1962)

[16] RUSSEL G.A., KESKE R.G.
J. Amer. Chem. Soc., 92, 4458 (1970)

[17] ELLINGER Y., RASSAT A., SUBRA R.
J. Chim. Phys., 68, 730 (1971)

[18] GLOUX J., GUGLIELMI M., LEMAIRE H.
Mol. Phys., 19, 833 (1970)

[19] RUSSEL G.A., HOLLAND G.W.
J. Amer. Chem. Soc., 91, 3968 (1969)

[20] LEMAIRE H., REY P., RASSAT A.
Chem. Phys. Letters, 2, 573 (1968)

[21] MARX R., BONAZZOLA L.
Mol. Phys., 19, 899 (1970)

[22] RASSAT A., RONZAUD J.
J. Amer. Chem. Soc., 93, 5041 (1971)

[23] ESPIE J.C., RASSAT A.
Bull. Soc. Chim (Fr), 4385 (1971)

[24] DUPEYRE R.M., RASSAT A.
A paraître.

C O N C L U S I O N

Nous nous sommes attachés au cours de ce travail à présenter les principaux résultats obtenus au cours d'une étude systématique de la structure hyperfine que présentent les radicaux libres organiques en résonance paramagnétique électronique.

L'utilisation d'une méthode non empirique de calcul nous a permis de dégager les caractéristiques essentielles du couplage électron-noyau ainsi que les diverses grandeurs énergétiques des systèmes radicalaires.

Une étude préalable de la base d'orbitales atomiques effectuée sur l'exemple des radicaux méthyle et vinyle pris dans leur conformation d'équilibre nous a montré que l'influence de l'exposant orbital de l'hydrogène ζ_H n'est pas aussi importante qu'on pouvait le penser. La valeur de cet exposant affecte peu l'état fondamental et l'écart hyperfin a_H croît linéairement avec ζ_H au lieu d'être proportionnel à ζ_H^3 comme on le postule en méthode semi-empirique. Comme pour les systèmes à couches complètes, l'énergie minimale est obtenue pour un exposant ζ_H compris entre 1,10 et 1,20 tandis que la valeur $\zeta_H = 1,0$ est celle qui permet le meilleur accord entre écarts hyperfins théoriques et expérimentaux. Ces résultats confirment que l'exposant orbital donnant la meilleure énergie, liée au comportement moyen de la fonction d'onde, ne conduit pas forcément aux meilleures constantes de couplage qui, elles sont liées au comportement local de la fonction.

Le signe des différents couplages est alterné en règle générale à mesure que le nombre de liaisons qui sépare le noyau observé du centre radicalaire augmente. Les atomes en β et γ présentent cependant des exceptions à cette règle dans certaines conformations particulières. Les différents atomes ont un comportement identique en fonction de la géométrie et de leur position par rapport au centre radicalaire quelle que soit leur nature chimique (hydrogènes ou carbones).

L'écart hyperfin dû au carbone radicalaire provient d'une compensation entre contributions positives et négatives à la densité de polarisation de spin, tandis que la contribution de délocalisation est nulle. La contribution négative représente 70 % de la contribution positive et provient essentiellement d'excitations de la couche interne du carbone vers les niveaux pseudo-Rydberg. Ceci explique l'inaptitude des bases minimales à donner des écarts hyperfins corrects pour les atomes lourds, puisqu'elles ne peuvent pas fournir, par nature, ce type d'orbitales virtuelles. Quant aux méthodes semi-empiriques qui ne tiennent compte que des électrons de valence, elles apparaissent fondamentalement inadaptées au calcul des couplages avec les atomes lourds.

L'écart hyperfin dû au carbone en α résulte également d'une compensation entre contributions positives et négatives à la polarisation de spin tandis que la contribution de délocalisation est nulle. Cependant dans ce cas, le rôle des contri-

butions positives et négatives est inversé par rapport à celui qu'elles avaient pour le carbone radicalaire : la contribution positive représente 50 % de la contribution négative et elle est peu affectée par les paramètres conformationnels.

La contribution de la polarisation de spin sur les hydrogènes, quelle que soit leur position dans le radical, provient essentiellement de l'excitation $CH_i \rightarrow CH_i^*$. Pour les hydrogènes en α, la contribution de délocalisation est nulle alors que pour les hydrogènes en β, délocalisation et polarisation de spin sont du même ordre de grandeur et présentent des courbes de variation semblables en fonction de la conformation. Le paramètre B_o de la relation de HELLER-Mc CONNELL, en l'absence de tout effet vibronique et pour un centre radicalaire plan, est un terme négatif provenant d'interactions entre atomes situés dans le plan nodal de l'orbitale χ contenant la majeure partie de l'électron non apparié.

L'ensemble des méthodes utilisées, aussi bien semi-empiriques que non-empiriques, délocalisées que localisées, avec ou sans contrainte de spin, variationnelles ou perturbatives rendent compte du fort couplage à longue distance sur les hydrogènes H_γ pour une même conformation des radicaux étudiés.

On peut en conclure que le phénomène n'est pas spécifique aux composés à structure bicyclique, mais qu'il dépend essentiellement de la géométrie locale du radical, ce que confirme d'ailleurs un résultat expérimental récent [1] . Il faut souligner à ce propos le progrès indéniable qu'apporte l'utilisation de méthodes utilisant le calcul de perturbation en base d'orbitales localisées pour l'interprétation des résultats. Elles permettent en effet un découpage des différentes contributions au calcul de l'observable étudiée en termes de liaisons chimiques, ce qui se traduit par une analyse simple et directe des effets stériques et conformationnels.

D'autre part le développement de la fonction d'onde totale et de son énergie en série de perturbation n'est pas autre chose qu'un traitement multiconfigurationnel limité à un certain nombre d'états excités. Ce mode de calcul est avantageux puisqu'il a été montré dans le cas des radicaux libres organiques [2] qu'un traitement par perturbation limité aux configurations monoexcitées effectué à la suite du calcul SCF non-empirique apporte les 90 % d'un traitement multiconfigurationnel plus complet, étendu à tous les états mono et diexcités.

En ce qui concerne le problème des couplages à longue distance, les deux méthodes perturbatives utilisées (PCILO et "Ab Initio") permettent une explication du phénomène en termes d'interactions entre liaisons. La valeur du couplage en γ est très sensible à la disposition relative et à la géométrie de l'orbitale χ et des trois liaisons qui la relient à l'hydrogène H_γ : les forts couplages sont obtenus pour une disposition en W et résultent de la superposition de deux contributions positives et grandes ; par contre pour une disposition anti-W les deux effets sont de signe opposé et ils se retranchent pour donner un total faible.

---

1) G.A. RUSSELL et R.G. KESKE, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4458 (1970)

2) S.Y. CHANG, E.R. DAVIDSON et G. VINCOW, J. Chem. Phys., 52, 1740, 5596 (1970)

La disposition en W est donc une disposition favorable à l'apparition de forts couplages, mais elle n'est pas forcément suffisante ; en effet, l'importance de ceux-ci dépend beaucoup de la stéréochimie du centre radicalaire et de la géométrie relative des trois liaisons concernées. On peut prévoir qu'une simple modification de la structure formelle de l'orbitale χ, c'est-à-dire l'existence d'un centre radicalaire pyramidal, ou une modification des caractéristiques des liaisons (longueurs, polarités, angles interliaisons) peut suffire à affaiblir notablement le couplage bien que la disposition en W soit reconnaissable.

Les calculs ont été effectués sur les ordinateurs CDC 3600 et IBM 360-75 du C.I.R.C.E. (ORSAY) ainsi que sur l'IBM 360-50 du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

APPENDICE 1

CALCUL DE Ψ ET ε PAR PERTURBATION

HYPOTHESES EN DEVELOPPEMENT RAYLEIGH-SCHRODINGER

$$\langle 0|\Psi_i\rangle = 0 \quad \forall\, i$$

$$\varepsilon^{(n)} = \langle 0|V|\Psi_{n-1}\rangle$$

$$|\Psi_n\rangle = \frac{Q_o}{a}\left\{V|\Psi_{n-1}\rangle - \sum_{k=1}^{n-1} \varepsilon^{(k)}.|\Psi_{n-k}\rangle\right\}$$

$$\frac{Q_o}{a} = \sum_{I\neq 0} \frac{|I\rangle\langle I|}{E_o - E_I}$$

$$H_o|I\rangle = E_I|I\rangle$$

$$V = H - H_o$$

Premier ordre

$$n=1,\ n-1 = 0$$

$$\varepsilon^{(1)} = \langle 0|V|0\rangle$$

$$|\Psi_1\rangle = \frac{Q_o}{a}\{V|0\rangle\} = \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

Deuxième ordre

$$n=2,\ n-1 = 1$$

$$\varepsilon^{(2)} = \langle 0|V|\Psi_1\rangle = \langle 0|V.\frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

$$|\Psi_2\rangle = \frac{Q_o}{a}\left\{V|\Psi_1\rangle - \varepsilon^{(1)}|\Psi_1\rangle\right\}$$

$$= \frac{Q_o}{a} V.\ \frac{Q_o}{a} V|0\rangle - \varepsilon^{(1)}.\frac{Q_o}{a}\ .\ \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

Troisième ordre

$$n=3,\ n-1 = 2$$

$$\varepsilon^{(3)} = \langle 0|V|\Psi_2\rangle = \langle 0|V|\frac{Q_o}{a} V|\Psi_1\rangle - \varepsilon^{(1)} \langle 0|V.\frac{Q_o}{a}|\Psi_1\rangle$$

$$= \langle 0|V \frac{Q_o}{a} V.\frac{Q_o}{a} V|0\rangle - \varepsilon^{(1)} \langle \Psi_1|\Psi_1\rangle$$

$$|\Psi_3\rangle = \frac{Q_o}{a} \{V|\Psi_2\rangle - \varepsilon^{(1)}|\Psi_2\rangle - \varepsilon^{(2)}|\Psi 1\rangle\}$$

$$= \frac{Q_o}{a} V.\frac{Q_o}{a} V.\frac{Q_o}{a} V|0\rangle - \varepsilon^{(1)} \frac{Q_o}{a} V.\frac{Q_o}{a} . \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

$$- \varepsilon^{(1)} \frac{Q_o}{a} \frac{Q_o}{a} V. \frac{Q_o}{a} V|0\rangle + (\varepsilon^{(1)})^2 \frac{Q_o}{a} . \frac{Q_o}{a} . \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

$$- \varepsilon^{(2)} \frac{Q_o}{a} . \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

Donc le développement de $|\Psi\rangle$ au troisième ordre s'écrit :

$$|\Psi\rangle = |0\rangle + \frac{Q_o}{a} V|0\rangle + \frac{Q_o}{a} V. \frac{Q_o}{a} V|0\rangle - \varepsilon^{(1)} \frac{Q_o}{a} \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

$$+ \frac{Q_o}{a} V.\frac{Q_o}{a} V. \frac{Q_o}{a} V|0\rangle - \varepsilon^{(1)} \frac{Q_o}{a} V.\frac{Q_o}{a} \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

$$- \varepsilon^{(1)} \frac{Q_o}{a} . \frac{Q_o}{a} V.\frac{Q_o}{a} V|0\rangle + (\varepsilon^{(1)})^2 \frac{Q_o}{a} \frac{Q_o}{a} \frac{Q_o}{a} V|0\rangle - \varepsilon^{(2)} \frac{Q_o}{a} \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

En utilisant une partition de type Espstein-Nesbet, il apparaît $\varepsilon^{(1)} = 0$ d'où :

$$|\Psi\rangle = |0\rangle + \frac{Q_o}{a} V|0\rangle + \frac{Q_o}{a} V. \frac{Q_o}{a} V|0\rangle + \frac{Q_o}{a} V.\frac{Q_o}{a} V.\frac{Q_o}{a} V|0\rangle - \varepsilon^{(2)} \frac{Q_o}{a} . \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

CALCUL DE LA DENSITE DE SPIN

$$\rho(\vec{r}_N) = \langle \Psi|\rho(\vec{r})|\Psi\rangle$$

$$= \langle 0|\rho(\vec{r})|0\rangle$$

$$+ 2 \langle 0|\rho|\frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

$$+ 2 \langle 0|\rho|\frac{Q_o}{a} V.\frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

$$+ 2 \langle 0|\rho|\frac{Q_o}{a} V \frac{Q_o}{a} V \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

$$- 2 \varepsilon^{(2)} \langle 0|\rho|\frac{Q_o}{a} . \frac{Q_o}{a} V|0\rangle$$

$$+ \langle 0|V\frac{Q_o}{a}|\rho|\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$+ 2\langle 0|V.\frac{Q_o}{a}|\rho|\frac{Q_o}{a}V\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$+ 2\langle 0|V\frac{Q_o}{a}|\rho|\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$- 2\varepsilon^{(2)}\langle 0|V\frac{Q_o}{a}|\rho|\frac{Q_o}{a}.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$+ \langle 0|V\frac{Q_o}{a}.V\frac{Q_o}{a}|\rho|\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$+ 2\langle 0|V\frac{Q_o}{a}.V\frac{Q_o}{a}|\rho|\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$- 2\varepsilon^{(2)}\langle 0|V\frac{Q_o}{a}.V\frac{Q_o}{a}|\rho|\frac{Q_o}{a}.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$+ \langle 0|V\frac{Q_o}{a}.V\frac{Q_o}{a}.V\frac{Q_o}{a}|\rho|\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$- 2\varepsilon^{(2)}\langle 0|V\frac{Q_o}{a}.V\frac{Q_o}{a}.V\frac{Q_o}{a}|\rho|\frac{Q_o}{a}.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$+ (\varepsilon^{(2)})^2\langle 0|V\frac{Q_o}{a}.\frac{Q_o}{a}|\rho|\frac{Q_o}{a}\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

Ce qui donne en s'arrêtant à l'ordre 3 en V

$$\rho(\vec{r}_N) = \rho^{(0)}(\vec{r}_N) + \rho^{(1)}(\vec{r}_N) + \rho^{(2)}(\vec{r}_N) + \rho^{(3)}(\vec{r}_N)$$

avec :

$$\rho^{(0)}(\vec{r}_N) = \langle 0|\rho(\vec{r})|0\rangle$$

$$\rho^{(1)}(\vec{r}_N) = 2\langle 0|\rho(\vec{r})\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_N) = 2\langle 0|\rho(\vec{r})\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle + \langle 0|V.\frac{Q_o}{a}|\rho(\vec{r})|\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$\rho^{(3)}(\vec{r}_N) = 2\langle 0|\rho(\vec{r})|\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle + 2\langle 0|V\frac{Q_o}{a}|\rho(\vec{r})|\frac{Q_o}{a}V.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

$$- 2\varepsilon^{(2)}.\langle 0|\rho(\vec{r})|\frac{Q_o}{a}.\frac{Q_o}{a}V|0\rangle$$

APPENDICE 2

CALCUL DE L'ENERGIE PAR PERTURBATION

ENERGIE D'ORDRE ZERO (Etat fondamental totalement localisé)

$$E_o = \langle 0|H|0\rangle$$

avec

$$H = \sum_{i=1}^{2n+1} h(i) + \sum_{i<j}^{2n+1} \frac{1}{r_{ij}}$$

et $$|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{(2n+1)!}} ||1\bar{1}\ldots i\bar{i}j\bar{j}\ldots \mu||$$

Comme l'opérateur H agit symétriquement sur toutes les coordonnées des électrons, on peut écrire :

$$E_o = \langle 1\bar{1}\ldots i\bar{i}j\bar{j}\ldots\mu|H|\text{dét.}||1\bar{1}\ldots i\bar{i}j\bar{j}\ldots\mu||\rangle$$

$$= 2 \sum_{i\neq\mu}^{n} \langle i|h|i\rangle + \langle\mu|h|\mu\rangle + \sum_{i\neq\mu}^{n}\sum_{j\neq\mu}^{n} (2J_{ij}-K_{ij}) + \sum_{i\neq\mu}^{n} (2J_{i\mu}-K_{i\mu})$$

où les indices i,j parcourent toutes les orbitales moléculaires (parties d'espace) occupées.

En posant $I_i = \langle i|h|i\rangle$ et sachant que $K_{ij} = \delta_{ij}.K_{ij}$, on obtient :

$$E_o = 2 \sum_{i\neq\mu}^{n} I_i + \sum_{i\neq\mu}^{n} (J_{ii} + 2\sum_{j\neq i,\mu}^{n} J_{ij}) + 2 \sum_{i\neq\mu}^{n} J_{i\mu} + I_\mu$$

$$= \sum_{i\neq\mu}^{n} (I_i+e_i) + I_\mu + \sum_{i\neq\mu}^{n} J_{i\mu}$$

$$= \sum_{i\neq\mu}^{n} (I_i+e_i) + \frac{1}{2} (I_\mu+e_\mu)$$

CORRECTION AU PREMIER ORDRE A L'ENERGIE

$E_1 = \langle 0|V|0\rangle = 0$ par définition de la série de perturbation utilisée ici.

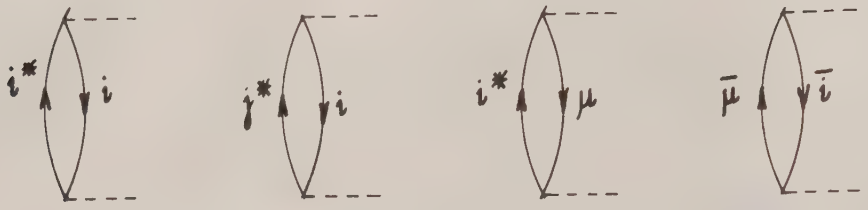
CORRECTION AU DEUXIEME ORDRE A L'ENERGIE

$$E_2 = \sum_{I\neq 0} \frac{|\langle 0|H|I\rangle|^2}{(E_o-E_I)}$$

Seules interagissent les configurations I mono et diexcitées par suite de la nature de H (mono et biélectronique).

I MONOEXCITE

Il apparaît quatre diagrammes :



1 2 3 4

1) $I = \binom{i^*}{i}$

$$E_2(1) = 2 \sum_{i \neq \mu}^{n} V^2_{ii^*} \cdot D_{ii^*}$$

2) $I = \binom{j^*}{i}$

$$E_2(2) = 2 \sum_{i \neq \mu}^{n} V^2_{ij*} \cdot D_{ij*}$$

3) $I = \binom{i^*}{\mu}$

$$E_2(3) = \sum_{i \neq \mu}^{n} V^2{}_{\mu i*} \cdot D_{\mu i*}$$

4) $I = \binom{\bar{i}}{\bar{\mu}}$

$$E_2(4) = \sum_{i \neq \mu}^{n} V^2_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot D_{\bar{i}\bar{\mu}}$$

Les facteurs 2 qui apparaissent dans les formules permettent de tenir compte des deux états de spin possibles.

I DIEXCITE

Il lui correspond deux diagrammes :

5 6

5) $I = \begin{pmatrix} i^* & \bar{i}^* \\ i & \bar{i} \end{pmatrix}$

$$E_2(5) = \sum_{i \neq \mu}^{n} d^2_{ii^*} \cdot D_{i\bar{i}i^*\bar{i}^*}$$

6) $I = \begin{pmatrix} i^* & j^* \\ i & j \end{pmatrix}$

$$E_2(6) = \sum_{i \neq \mu}^{n} \sum_{j \neq i,\mu}^{n} 4\, d^2_{ij^*} \cdot D_{iji^*j^*}$$

Le facteur 4 permet de tenir compte des différentes possibilités de spin pour i,j,i* et j*.

$$E_2 = \sum_{i=1}^{6} E_2(i)$$

avec :

$$v_{ii^*} = F_{ii^*}/D_{ii^*}$$

$$F_{ii^*} = \langle i|h|i^*\rangle + (i^*\mu|i|\mu) + (i^*i|ii) + 2 \sum_{j \neq i,\mu}^{n} (i^*j|ij)$$

$$v_{ij^*} = \langle i|h|j^*\rangle / D_{ij^*}$$

$$V_{\mu i^*} = \langle \mu|h|i^*\rangle / D_{\mu i^*}$$

$$v_{\bar{i}\bar{\mu}} = \langle i|h|\mu\rangle / D_{\bar{i}\bar{\mu}}$$

$$d_{ii^*} = (i^*i^*|ii)/D_{i\bar{i}i^*\bar{i}^*}$$

$$d_{ij^*} = (i^*j^*|ij)/D_{iji^*j^*}$$

$$D_{ii^*} = e_i - e_{i^*} + J_{ii^*} - 2K_{ii^*}$$

$$D_{ij^*} = e_i - e_{j^*} + J_{ij^*}$$

$$D_{\mu i^*} = e_\mu - e_{i^*} + J_{\mu i^*}$$

$$D_{\bar{i}\bar{\mu}} = e_i - e_\mu + J_{\mu i} - J_{\mu\mu}$$

$$D_{i\bar{i}i^*\bar{i}^*} = 2D_{ii^*} - J_{ii} - J_{i^*i^*}$$

$$D_{iji^*j^*} = D_{ii^*} + D_{jj^*} + J_{ij^*} + J_{ji^*} - J_{ij} - J_{i^*j^*} - K_{ii^*} - K_{jj^*}$$

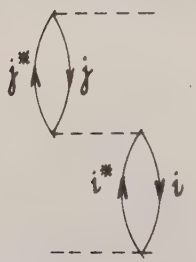
CORRECTION AU TROISIEME ORDRE A L'ENERGIE

$$E_3 = \sum_{I \neq 0} \sum_{J \neq I,0} \frac{\langle 0|H|J\rangle \langle J|H|I\rangle \langle I|H|0\rangle}{(E_0 - E_J)(E_0 - E_I)}$$

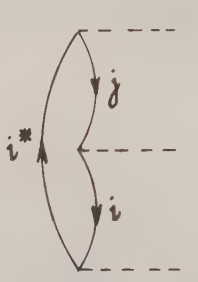
Les configurations I et J peuvent être mono et diexcitées.

I MONOEXCITE, J MONOEXCITE

Il leur correspond les diagrammes suivants :

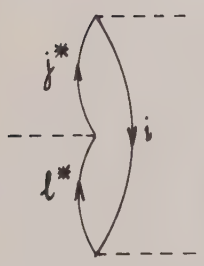


1

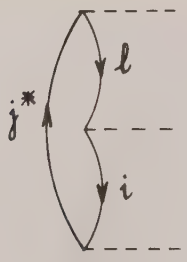


2

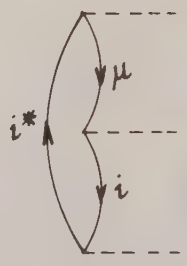
3



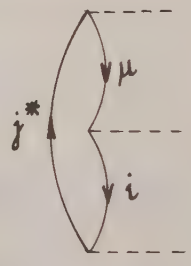
4



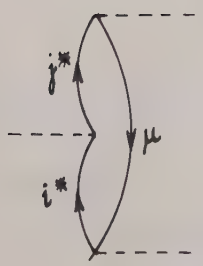
5



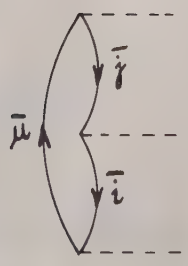
6



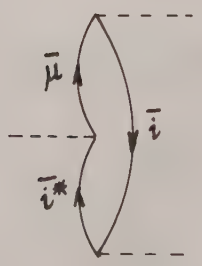
7



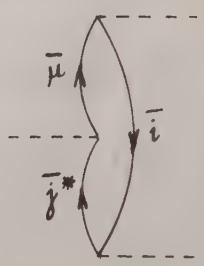
8



9



10



11

1) $I = \binom{i^*}{i}$, $J = \binom{j^*}{j}$

$$E_3(1) = 4 \sum_{i\neq\mu}^{n} \sum_{j\neq i,\mu}^{n} v_{ii^*} \cdot (ij|i^*j^*) \cdot v_{jj^*}$$

2) $I = \binom{i^*}{i}$, $J = \binom{i^*}{j}$

$$E_3(2) = -4 \sum_{i\neq\mu}^{n} \sum_{j\neq i,\mu}^{n} v_{ji^*} \langle j|h|i\rangle \, v_{ii^*}$$

3) $I = \binom{i^*}{i}$, $J = \binom{j^*}{i}$

$$E_3(3) = 4 \sum_{i\neq\mu}^{n} \sum_{j\neq i,\mu}^{n} v_{ij^*} \langle j^*|h|i^*\rangle \, v_{ii^*}$$

4) $I = \binom{j^*}{i}$, $J = \binom{\ell^*}{i}$

$$E_3(4) = 4 \sum_{i\neq\mu}^{n} \sum_{j\neq i,\mu}^{n} \sum_{\substack{\ell\neq i,\mu \\ \ell>,j}}^{n} v_{i\ell^*} \cdot \langle \ell^*|h|j^*\rangle \cdot v_{ij^*}$$

5) $I = \binom{j^*}{i}$, $J = \binom{j^*}{\ell}$

$$E_3(5) = -\sum_{i\neq\mu}^{n} \sum_{j\neq i,\mu}^{n} \sum_{\substack{\ell\neq i,\mu \\ \ell>,j}}^{n} v_{\ell j^*} \cdot \langle \ell|h|i\rangle \cdot v_{ij^*}$$

6) $I = \binom{i^*}{i}$, $J = \binom{i^*}{\mu}$

$$E_3(6) = -2 \sum_{i\neq\mu}^{n} v_{\mu i^*} \cdot \langle \mu|h|i\rangle \cdot v_{ii^*}$$

7) $I = \binom{j^*}{i}$, $J = \binom{j^*}{\mu}$

$$E_3(7) = -2 \sum_{i\neq\mu}^{n} \sum_{j\neq i,\mu}^{n} v_{\mu j^*} \cdot \langle \mu|h|i\rangle \cdot v_{ij^*}$$

8) $I = \binom{i^*}{\mu}$, $J = \binom{j^*}{\mu}$

$$E_3(8) = \sum_{i\neq\mu}^{n} \sum_{j\neq i,\mu}^{n} v_{\mu j^*} \cdot \langle j^*|h|i^*\rangle \cdot v_{\mu i^*}$$

9) $I = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$, $J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{j}}$

$$E_3(9) = -\sum_{i\neq\mu}^{n} \sum_{j\neq i,\mu}^{n} v_{\bar{j}\bar{\mu}} \cdot \langle j|h|i\rangle\, v_{\bar{i}\bar{\mu}}$$

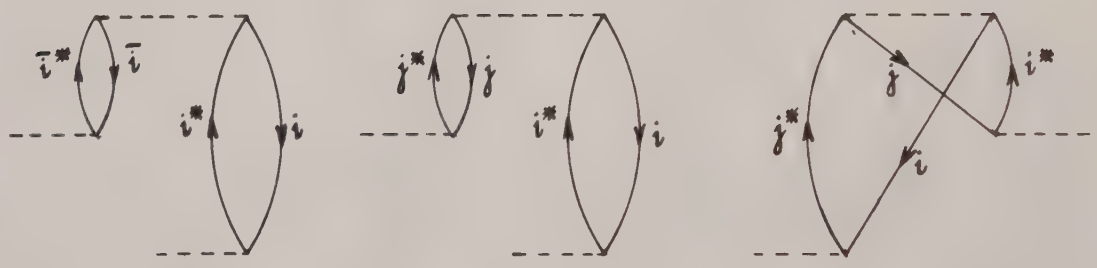
10) $I = \binom{\bar{i}^*}{\bar{i}}$, $J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$

$$E_3(10) = 2 \sum_{i\neq\mu}^{n} v_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \langle\mu|h|i^*\rangle \cdot v_{ii^*}$$

11) $I = \binom{\bar{j}^*}{\bar{i}}$, $J = \binom{\bar{\mu}}{\bar{i}}$

$$E_3(11) = 2 \sum_{i\neq\mu}^{n} \sum_{j\neq i,\mu}^{n} v_{\bar{i}\bar{\mu}} \cdot \langle\mu|h\, j^*\rangle \cdot v_{ij^*}$$

|I> MONOEXCITE, |J> DIEXCITE



12 13 14

12) $I = \binom{i^*}{i}$, $J = \binom{i^*\ \bar{i}^*}{i\ \ \bar{i}}$

$$E_3(12) = 4 \sum_{i\neq\mu}^{n} v_{ii^*} \cdot d_{ii^*} \,(F_{ii^*} - (ii|ii^*) + (ii^*|i^*i^*))$$

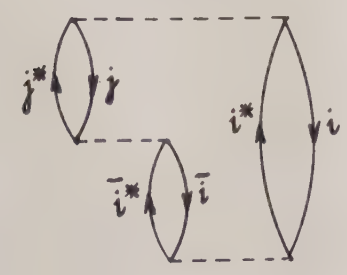
13) $I = \binom{i^*}{i}$, $J = \binom{i^*\ j^*}{i\ \ j}$

$$E_3(13) = 8 \sum_{i\neq\mu}^{n} \sum_{j\neq i,\mu}^{n} v_{ii^*} \cdot d_{ij^*} \,(F_{jj^*} - (ij|ij^*) + (ij^*|i^*j^*))$$

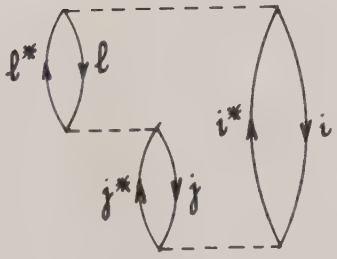
(14) $I = \binom{j^*}{i}$, $J = \binom{i^* \; j^*}{i \quad j}$

$$E_3(14) = -4 \sum_{i \neq \mu}^{n} \sum_{j \neq i, \mu}^{n} v_{ij^*} \cdot d_{ij^*} \langle j|h|i^* \rangle$$

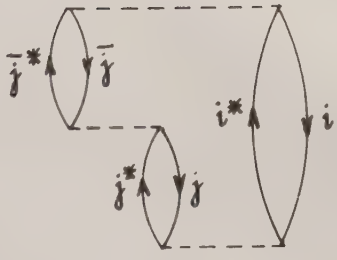
$|I\rangle$ et $|J\rangle$ DIEXCITES



15



16



17

15) $I = \binom{i^* \; \bar{i}^*}{i \quad i}$, $J = \binom{i^* \; j^*}{i \quad j}$

$$E_3(15) = 8 \sum_{i \neq \mu}^{n} \sum_{j \neq i, \mu}^{n} d_{ii^*} \cdot d_{ij^*} (i^* j^* | ij)$$

16) $I = \binom{i^* \; j^*}{i \quad j}$, $J = \binom{i^* \; \ell^*}{i \quad \ell}$

$$E_3(16) = 16 \sum_{i \neq \mu}^{n} \sum_{j \neq i, \mu}^{n} \sum_{\substack{\ell \neq i, \mu \\ \ell > j}}^{n} d_{ij^*} \cdot d_{i\ell^*} \cdot (j^* \ell^* | j \ell)$$

17) $I = \binom{i^* \; j^*}{i \quad j}$, $J = \binom{i^* \; \bar{j}^*}{i \quad \bar{j}}$

$$E_3(17) = 4 \sum_{i \neq \mu}^{n} \sum_{j \neq i, \mu}^{n} d_{ij^*}^2 \cdot (j^* j^* | jj)$$

$$E_3 = \sum_{i=1}^{17} E_3(i)$$

Les facteurs multiplicatifs qui apparaissent dans les formules permettent de tenir compte des différentes possibilités de spin et de symétrie de la série de perturbation.

APPENDICE 3

CALCUL DES DENOMINATEURS ENERGETIQUES PAR SOMMATIONS INFINIES DE DIAGRAMMES

La correction à l'énergie au deuxième ordre par perturbation s'écrit :

$$E_2 = \sum_{I \neq 0} \frac{\langle 0|V|I\rangle \langle I|V|0\rangle}{(E_o - E_I)}$$

avec $E_o = \langle 0|H_o|0\rangle$

$E_I = \langle I|H_o|I\rangle$

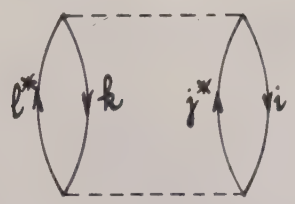
où H_o est un opérateur somme d'opérateurs monoélectroniques

$$H_o = \sum_i H(i) \quad \text{et} \quad H(i).|i\rangle = e_i|i\rangle$$

Le déterminant $|0\rangle$ et les excitations $|I\rangle$ sont construits à l'aide des fonctions occupées $|i\rangle$ et des virtuelles $|i^*\rangle$.

Considérons le diagramme représentant la contribution à l'énergie E_2 apportée par la configuration

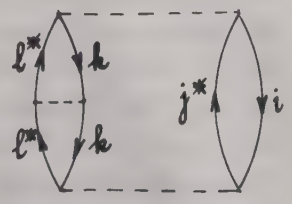
$$I = \begin{pmatrix} j^* & \ell^* \\ i & k \end{pmatrix}$$



$$E_2(I) = \frac{\langle j^*\ell^*|ik\rangle}{E_o - E_I} \cdot \langle j^*\ell^*|ik\rangle$$

avec $(E_o - E_I) = (e_i + e_k) - (e_{j^*} + e_{\ell^*}) = D.$

Etablissons une ligne d'interaction supplémentaire entre k et j^*, par exemple, on aura le diagramme suivant, représentant une contribution d'ordre 3 à l'énergie :



$$E_3(I) = \frac{\langle j^*\ell^*|ik\rangle}{D} \cdot \frac{-\langle kj^*|kj^*\rangle}{D} \cdot \langle j^*\ell^*|ik\rangle$$

$$E(I) = E_2(I) + E_3(I) = \frac{|\langle j^*\ell^*|ik\rangle|^2}{D}\left(1-\frac{Jkj^*}{D}\right)$$

Si l'on rajoute ainsi une infinité de lignes d'interaction identiques, on aura :

$$E(I) = \frac{|\langle j^*\ell^*|ik\rangle|^2}{D}\left(1 + \sum_{p=1}^{\infty}(-1)^p\left(\frac{Jkj^*}{D}\right)^p\right)$$

$$= \frac{|\langle j^*\ell^*|ik\rangle|^2}{D}\left(\frac{1}{1+\frac{Jkj^*}{D}}\right)$$

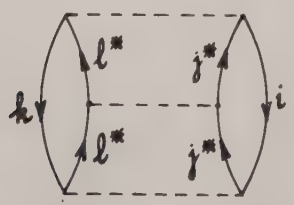
$$= \frac{|\langle j^*\ell^*|ik\rangle|^2}{D + J_{kj^*}}$$

Donc en sommant sur l'infinité de diagrammes obtenus en rajoutant une infinité de lignes d'interaction entre le trou j et la particule k* on transforme le dénominateur en :

$$E_o - E_I = (e_i+e_k) - (e_{j^*}+e_{\ell^*}) + J_{kj^*}.$$

On peut recommencer en rajoutant maintenant une interaction particule j* - particule ℓ* ce qui donne :

$$E_o - E_I = (e_i+e_k) - (e_{j^*}+e_{\ell^*}) + J_{kj^*} - J_{j^*\ell^*}$$

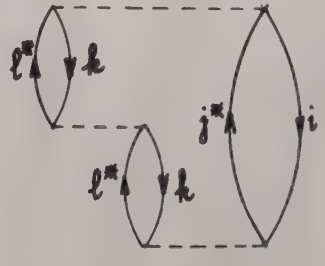


En effet l'interaction particule-particule fait apparaître un terme + $J_{j^*\ell^*}$ dans le numérateur de E_3, donc un - $J_{j^*\ell^*}$ en dénominateur après sommation infinie.

En développant les six possibilités d'interaction entre les deux trous et les deux particules, on obtient :

$$E_o - E_I = (e_i+e_k) - (e_{\ell^*}+e_{j^*}) + J_{ij^*} + J_{i\ell^*} + J_{kj^*} + J_{k\ell^*} - J_{ik} - J_{j^*\ell^*}$$

L'on peut maintenant recommencer l'opération en rajoutant des lignes d'interaction de type échange K :



Le diagramme fera apparaître un terme + $K_{k\ell^*}$ en numérateur, donc - $K_{k\ell^*}$ en dénominateur après sommation infinie. D'une manière générale, les échanges trou-trou et particule-particule sont affectés d'un signe + en dénominateur tandis que les échanges trou-particule sont affectés d'un signe - :

$$E_o - E_I = (e_i + e_k) - (e_{\ell *} + e_{j *}) + J_{ij *} + J_{i\ell *} + J_{kj *} + J_{k\ell *} - J_{ik} - J_{j *\ell *}$$
$$- K_{ij *} - K_{i\ell *} - K_{kj *} - K_{k\ell *} + K_{ik} + K_{j *\ell *}$$

ce qui n'est autre chose que :

$\langle 0|V|0\rangle - \langle I|V|I\rangle$ c'est-à-dire $\langle 0|H|0\rangle - \langle I|H|I\rangle$

puisque

$$H = H_o + V \quad \text{et que} \quad |0\rangle \ , \ |I\rangle \ , \ldots$$

sont fonctions propres de H_o. Le calcul ainsi effectué est alors le suivant :

$$E_2 = \sum_{I \neq 0} \frac{|\langle 0|V|I\rangle|^2}{\langle 0|H|0\rangle - \langle I|H|I\rangle}$$

c'est-à-dire ordre 2 d'une série de perturbation dans laquelle on redéfinit un hamiltonien d'ordre zéro H'_o tel que :

$$H'_o|I\rangle = \langle I|H|I\rangle \ |I\rangle$$

soit :
$$H'_o = \sum_I \langle I|H|I\rangle \ |I\rangle \langle I|$$

La perturbation s'écrit alors :

$$V' = H - H'_o$$

donc :
$$\langle 0|V'|I\rangle = \langle 0|H|I\rangle - \langle I|H|I\rangle \langle 0|I\rangle$$
$$= \langle 0|H|I\rangle$$
$$= \langle 0|V|I\rangle - \langle 0|H_o|I\rangle$$
$$= \langle 0|V|I\rangle$$

APPENDICE 4

CALCUL DES INTEGRALES BIELECTRONIQUES $\langle ij|k\ell\rangle$

Soient quatre orbitales de liaison définies entre les atomes A,B,C,D,E,F, G et H

$$|i\rangle = C_i|f_A\rangle + d_i|f_B\rangle$$
$$|j\rangle = C_j|g_C\rangle + d_j|g_D\rangle$$
$$|k\rangle = C_k|h_E\rangle + d_k|h_F\rangle$$
$$|\ell\rangle = C_\ell|t_G\rangle + d_\ell|t_H\rangle$$

Les hybrides f_A, f_B,... étant définies à partir de combinaisons linéaires de la base d'orbitales atomiques p,q,r,s,...

$$|f_A\rangle = \sum_{p\epsilon A} C_{pf}\cdot|p\rangle$$

$$|g_C\rangle = \sum_{q\epsilon C} C_{qg}|q\rangle$$

$$|h_E\rangle = \sum_{r\epsilon E} C_{rh}|r\rangle$$

$$|t_G\rangle = \sum_{s\epsilon G} C_{st}|s\rangle$$

$$\langle ij|k\ell\rangle = \sum_{f,g,h,t} C_iC_jC_kC_\ell \langle f_Ag_C|h_Et_G\rangle$$

$$\langle f_Ag_C|h_Et_G\rangle = \sum_{p,q,r,s} C_{pf}\cdot C_{qg}\cdot C_{rh}\cdot C_{st}\langle pq|rs\rangle$$

or $\langle ps|rs\rangle = \langle pq|pq\rangle\,\delta_{pr}\delta_{ps} = \gamma_{AC}\cdot\delta_{pr}\delta_{ps}$ $\quad p\epsilon A,\ q\epsilon C$

donc il ne reste que des termes biatomiques

$$\langle f_Ag_C|h_At_C\rangle = \sum_{p,q} C_{pf}\cdot C_{qg}\cdot C_{ph}\cdot C_{qt}\,\langle pq|pq\rangle$$

or $\langle f|h\rangle = \Sigma_p C_{pf}\cdot C_{ph} = \delta_{fh}$ (hybrides portées par l'atome A)

$$\langle g|t\rangle = \Sigma_q\, C_{qg}\cdot C_{qt} = \delta_{gt}$$

$$\langle f_Ag_C|h_At_C\rangle = \gamma_{AC}\cdot\delta_{fh}\cdot\delta_{gt}$$

c'est-à-dire :

$$\langle f_Ag_C|h_At_C\rangle = \langle f_Ag_C|f_Ag_C\rangle = \gamma_{AC}$$

$$\langle ij|k\ell\rangle = \sum_{f,g} c'_i c'_j c''_i c''_j \langle f_A g_C | f_A g_C \rangle = \langle i'j'|i''j''\rangle$$

où : $i',i'' = i$ ou $i^* \in A$

$j',j'' = j$ ou $j^* \in C$

Par conséquent les seules intégrales moléculaires non-nulles sont de la forme $\langle i'(1)j'(2)|i''(1)j''(2)\rangle$ et les cas particuliers qui en dérivent $(i,j \in A)$.

Les intégrales coulombiennes entre liaisons s'expriment sous la forme :

$$J_{ij} = (i(1)j(2)|i(1)j(2))$$

tandis que les intégrales d'échange

$$K_{ij} = (i(1)j(2)|j(1)i(2))$$

seront nulles sauf dans le cas particulier :

$$K_{ii'} = (i(1)i'(2)|i'(1)i(2)) \quad \text{avec } i' = i \text{ ou } i^*.$$

Ceci revient à transposer l'approximation du recouvrement différentiel nul au niveau des orbitales moléculaires de liaison :

$$i(1) \times j(1) = 0$$

C'est-à-dire admettre que les liaisons i et j sont suffisamment bien localisées pour être définies dans des domaines séparés.

Dans le cas le plus général, où i et j sont définies sur quatre atomes distincts, cela est vrai grâce à l'approximation du recouvrement différentiel nul entre orbitales atomiques :

$$i \times j = c_i c_j f_A g_C + c_i d_j f_A g_D + d_i c_j f_B g_C + d_i d_j f_B g_D$$

et $$f_A(1) \times g_C(1) = \sum_{\substack{p\in A \\ q\in C}} C_{pf} \cdot C_{qg} \cdot p(1) \times q(1) = 0$$

Si $A = C$

$$i \times j = c_i c_j f_A g_A + c_i d_j f_A g_D + d_i c_j f_B g_A + d_i d_j f_B g_D$$

$$f_A \times g_A = \sum_{p,q} C_{pf} \cdot C_{qg} p(1)q(1) = \sum_{p} C_{pf} \cdot C_{pg} p(1)p(1)$$

$$= p^2(1) \sum_{p} C_{pf} C_{pg} = 0$$

à cause de l'orthogonalité des deux hybrides f et g.

La nullité des intégrales d'échange K_{ij} pour $i \neq j$ permet d'obtenir des énergies orbitales identiques pour des spin-orbitales de spin opposé ayant même partie d'espace :

$$e_{\bar{i}} = e_i = \langle i|h|i\rangle + J_{ii} + \sum_{j\neq i}^{n} 2J_{ji} + J_{\mu i}$$

$$e_{\bar{i}^*} = e_{i^*} = \langle i^* | h | i^* \rangle + \sum_{j=1}^{n} (2J_{ji^*} - K_{ii^*}) + J_{\mu i^*}$$

tandis que :

$$e_{\mu} = \langle \mu | h | \mu \rangle + \sum_{j=1}^{n} 2J_{j\mu}$$

$$e_{\bar{\mu}} = \langle \mu | h | \mu \rangle + \sum_{j}^{n} 2J_{j\mu} + J_{\mu\mu}$$

APPENDICE 5

OPERATEURS DE CREATION ET D'ANNIHILATION

Soit un état de référence $\hat{\Phi}_n$, construit à l'aide de spin-orbitales $j \in R$, ou R est un sous-ensemble de la base de fonctions monoparticulaires.

On peut considérer $\hat{\Phi}_n$ comme un état du vide pour tout système d'opérateurs d'annihilation b(f) tel que

$$b(f)\hat{\Phi}_n = 0 \qquad \text{quel que soit } f.$$

Un tel système peut être défini à partir des opérateurs de création et d'annihilation a_j^+ et a_j par les formules :

$$b_j = \begin{cases} a_j & \text{si } j \notin R \\ a_j^+ & \text{si } j \in R \end{cases}$$

$$b_j^+ = \begin{cases} a_j^+ & \text{si } j \notin R \\ a_j & \text{si } j \in R \end{cases}$$

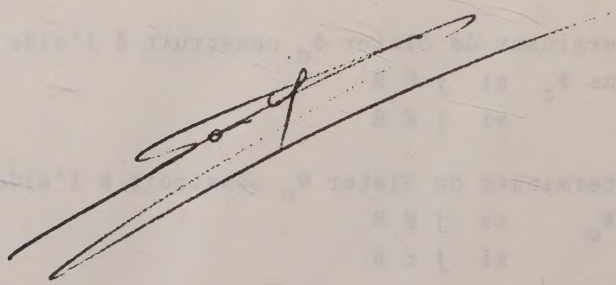
tandis que

a_j agissant sur un déterminant de Slater Φ_o construit à l'aide de spin-orbitales i
- supprime j dans Φ_o si $j \in R$
- donne zéro si $j \notin R$

a_j^+ agissant sur un déterminant de Slater Φ_o construit à l'aide de spin-orbitales i
- crée j dans Φ_o si $j \notin R$
- donne zéro si $j \in R$

Manuscrit reçu le 4 décembre 1972

Vu et permis d'imprimer

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale